Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

154. BAND, 4. HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 4. JANUAR 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 154 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Keller, W., und **F. Weiss,** Zur polarographischen Bestimmung des Vitamins A in Lebertran. Mit 2 Textabbildungen 241

Fischer, J., und **G. Kraft,** Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. V. Mitteilung. Die Bestimmung der Pyrophosphorsäure — Das Ba-Verfahren. Mit 1 Textabbildung 245

Poddar, S. N., Ortho-hydroxy acetophenone Oxime as an Analytical Reagent. Part I 254

Bitskei, J., Eine schnelle oxydimetrische Methode zur Bestimmung von Bleidioxyd 259

Majumdar, A. K., and **M. M. Chakrabartty,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part I. Estimation of Bismuth 262

Stegemann, H., Gewinnung von schwermetall- und siliciumfreier Flußsäure mit einer Polyäthylenapparatur. Mit 3 Textabbildungen 267

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Humboldt-Universität Berlin*

Zur polarographischen Bestimmung des Vitamins A in Lebertran

Von

W. Keller und F. Weiss

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. August 1956)

Unter Bezugnahme auf unsere vorläufige Mitteilung zur polarographischen Bestimmung von Vitamin A[4] wird nachstehend über die Anwendung dieses Verfahrens auf Lebertran berichtet. Die Vorreinigung des Untersuchungsmaterials für eine polarographische Bestimmung des Vitamins umfaßt bei sogenannten Vitamin A- (bzw. Vitamin A- und D-) Konzentraten eine Verseifung und anschließende Ätherextraktion des Vitamins aus der Seifenlösung und bei Lebertranen dazu noch eine chromatographische Auftrennung des Extraktionsrückstandes. Bei Verzicht auf die chromatographische Reinigung des unverseifbaren Anteils des Lebertrans ergeben sich Oxydationsstufen, deren Auswertung Vitamin A-Gehalten entspricht, die die tatsächlich vorliegenden Mengen übertreffen.

Zur Verseifung wird zweckmäßig maximal 1 g Tran mit einem Vitamin A-Gehalt von 100—300 μg** mit 5 ml etwa 2 n alkoholischer Kalilauge in einer Schliffapparatur am Rückflußkühler 15 min auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Das Einleiten von Stickstoff erweist sich hierbei als überflüssig. Der Zusatz von Hydrochinon als Oxydationsschutz für Vitamin A stört bei der polarographischen Bestimmung. Zur Abtrennung des Unverseifbaren ist die heiße Seifenlösung mit 30 ml Wasser zu versetzen*** und dreimal mit je 30 ml frisch destilliertem, peroxydfreiem Äther auszuschütteln. Die vereinigten Ätherextrakte werden zuerst mit 15 ml Wasser, dann mit 15 ml 0,5 n Kalilauge (wäßrig) und schließlich noch so oft mit je 15 ml Wasser (etwa dreimal) ausgeschüttelt, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert (Phenolphthalein). Zur Trocknung des Äthers dient getrocknetes Natriumsulfat (die Lösung wird etwa ½ Std mit 5 g stehengelassen). Durch zwei- bis dreimaliges Nachwaschen des Natriumsulfats nach dem Abfiltrieren der ätherischen Lösung mit je 10 ml Äther werden die etwa zurückgehaltenen Vitamin A-Mengen gelöst, wovon man sich mit einer Antimon(III)-chloridreaktion leicht überzeugen kann. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum unter einem schwachen Stickstoffstrom auf einem maximal 30° C warmen Wasserbad quantitativ abdestilliert.

---

* Teilauszug aus der Dissertation von W. Keller 1956.

** 1 IE Vitamin A entspricht 0,3 μg Vitamin A_1-Alkohol bzw. 0,344 μg Vitamin A_1-Acetat.

*** Mulder[7] schlug vor, die alkoholische Seifenlösung mit Benzol zu versetzen und dann mit Wasser auszuschütteln. Diese Methode ergab bei unseren Versuchen keine wesentliche Arbeitsvereinfachung.

Das Unverseifbare des Lebertrans muß im Gegensatz zu dem von Vitamin A-reichen Arzneimitteln (Konzentraten) chromatographisch gereinigt werden. Der Zoosteringehalt des Unverseifbaren stört die polarographische Vitamin A-Bestimmung nicht. Die störenden elektroaktiven Stoffe des Unverseifbaren sind wie Vitamin A in Methanol leicht löslich, so daß Trennversuche auf Grund einer verschiedenen Löslichkeit scheiterten. Die Entfernung der Fremdsubstanzen gelingt lediglich durch die chromatographische Adsorption. In den veröffentlichten, meist recht komplizierten Vorschriften hierzu wird fast ausschließlich Aluminiumoxyd als Adsorbens verwendet. Die Adsorptionsaktivität des Aluminiumoxyds hängt weitgehend von seinem Wassergehalt ab und damit auch der Trenneffekt. Die adsorptive Bindung des Vitamin A-Alkohols nimmt mit steigendem Wassergehalt des Aluminiumoxyds ab. Es müßte also der Wassergehalt des Aluminiumoxyds ermittelt werden, bei dem einerseits eine weitgehende Abtrennung der Fremdstoffe erfolgt und andererseits die quantitative Elution des Alkohols möglich ist[8]. Müller[5] trennt mit Al_2O_3 verschiedener Aktivität in einer Säule. Boldingh u. Drost[1] und in Anlehnung daran Braekkan u. Lambertson[2] und Schillinger u. Schulte[8] schlagen die gleichzeitige Anwendung von neutralem und basischem Aluminiumoxyd mit unterschiedlichem Wassergehalt in einer Säule vor. Selbst die Abbauprodukte ranziger Fette sollen damit quantitativ zurückgehalten werden können. Als Eluierflüssigkeit werden Petroläther mit wechselndem Gehalt an Äther, Chloroform, Methanol, Benzol oder Aceton vorgeschlagen, wobei dann meist das getrennte Auffangen von Vitamin A-Alkohol und -Ester möglich ist. Wir haben anfangs nach der Methode von Gridgeman, Gibson u. Savage[3], die für Walfischlebertran ausgearbeitet wurde, und späterhin im Prinzip nach der chromatographischen Methode von Moor[6] gearbeitet. Letztere hat den Vorzug größter Einfachheit und die erzielbare Reinigung ist meist ausreichend. Bei verharzten Tranen mußten wir jedoch nach der Verseifung und Abtrennung des Alkohols durch Vakuumdestillation den Rückstand zunächst an Aluminiumoxyd binden, das Vitamin mit Äther extrahieren und den Rückstand der ätherischen Lösung chromatographieren. Zur Reinigung nach Moor wird die ätherische Lösung des Verseifungsrückstandes im Vakuum eingedampft.

Ein Chromatographierrohr wird etwa 10 cm hoch mit Aluminiumoxyd* gefüllt. Man gießt hochsiedendes Benzin (90—110° C) durch die Säule, so daß dieses noch

* Aluminiumoxyd nach Brockmann standardisiert (Merck oder VEB Greiz, Döhlau) wird durch Erhitzen in einer Stahlbratpfanne auf 300—500° C offen an der Luft (etwa 45 min) und unter öfterem Umrühren maximal aktiviert und zur Fernhaltung von Feuchtigkeit im Vakuum erkalten gelassen. Zur Chromatographie werden 50 g maximal aktiviertes Al_2O_3 in einen Kolben mit Schliffstopfen gewogen und mit 6 ml Wasser versetzt. Der Kolben wird geschüttelt, bis alle Klumpen zerfallen sind.

etwa 2cm über dem Al_2O_3 steht. Der Rückstand der Ätherlösung wird mit 10 ml Benzin aufgenommen und auf die Säule gegeben. Das Chromatogramm wird mit 30 ml Benzin entwickelt. Nach Wechseln der Vorlage wird mit 50 ml einer Mischung aus 7,5 ml Äther und 42,5 ml Benzin der Vitamin A-Alkohol (nach der Verseifung liegt das Vitamin ausschließlich als Alkohol vor) aus der Säule eluiert. Die Elution kann im UV-Licht kontrolliert werden, da das Vitamin (Alkohol und Ester) an der Säule gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft, mit Methanol aufgenommen und polarographiert[4].

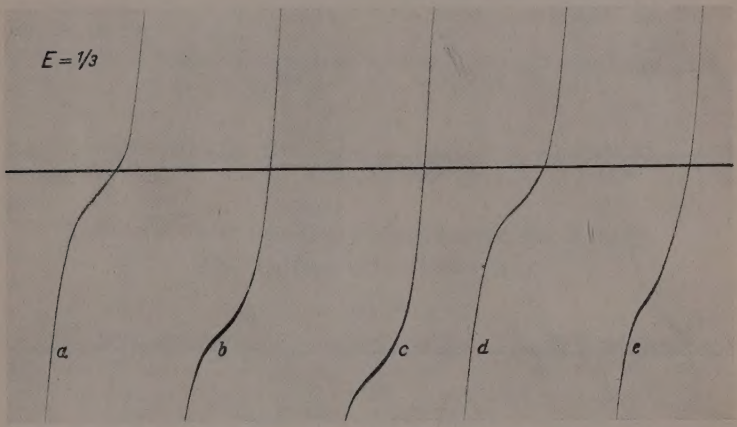


Abb. 1. $E = 1 : 3$, Akku. 4 V. *a* Leere Lösung. *b* + unverseifbarer Rückstand von 0,2 g Tran A (chromatographisch gereinigt); Stufenhöhe entspricht 22,5 μg Vitamin A. *c* + unverseifbarer Rückstand von 0,2 g des gleichen Tranes (chromatographisch gereinigt), dem vor der Verseifung 15 μg Vitamin A-Alkohol zugesetzt worden sind; Stufenhöhe entspricht 36,5 μg Vitamin A. 1 μg Vitamin A (= 6,6%) Verlust. Unter Berücksichtigung des ermittelten Korrekturfaktors ergab die polarographische Vitamin A-Bestimmung 120 μg = 400 IE Vitamin A/g. *d* + unverseifbarer Rückstand von 0,2 g Tran B (chromatographisch gereinigt); Stufenhöhe entspricht 14 μg Vitamin A. *e* + unverseifbarer Rückstand von 0,2 g des gleichen Tranes (chromatographisch gereinigt), dem vor der Verseifung 30 μg Vitamin A-Alkohol zugesetzt worden sind; Stufenhöhe entspricht 42,75 μg Vitamin A; Korrekturfaktor 4%, da von den zugegebenen 30 μg Vitamin A 28,75 μg wiedergefunden wurden. 1 g Tran B enthält 72,8 μg = 243 IE Vitamin A

Auf Grund der außerordentlichen Oxydationsempfindlichkeit des Vitamins muß die gesamte Aufarbeitung des zu prüfenden Untersuchungsmaterials so schnell wie möglich, dabei ohne wesentlichen Luftzutritt und lichtgeschützt durchgeführt werden. Der Verlust an Vitamin A während der Verseifung und Chromatographie muß für jede Versuchsreihe festgelegt werden. Dies ist einmal allgemein durch die analoge Aufarbeitung einer Probe Vitamin A-freien Arachis- oder Olivenöls, der man eine bestimmte Menge Vitamin A-Acetat oder -Palmitat zugesetzt hat, möglich, oder speziell durch einen Zusatzversuch, indem man dem Analysenmaterial ungefähr so viel μg Vitaminester zusetzt, wie man in der zu untersuchenden Arzneiprobe erwartet. Es läßt sich hierzu feststellen, daß die Verseifung und anschließende Isolierung des Vitamins fast

verlustlos (unter 3%) möglich ist. Schließt die Aufarbeitung eine chromatographische Reinigung ein, so ist mit Verlusten zwischen 3 und 7% zu rechnen. Bei der polarographischen Vitamin A-Bestimmung in Lebertran, übrigens auch bei colorimetrischen Bestimmungen ist ein Korrekturfaktor (5%) einzusetzen.

Das Polarogramm (Abb. 1, S. 243) zeigt kathodisch/anodische Aufnahmen der chromatographisch gereinigten unverseifbaren Anteile zweier

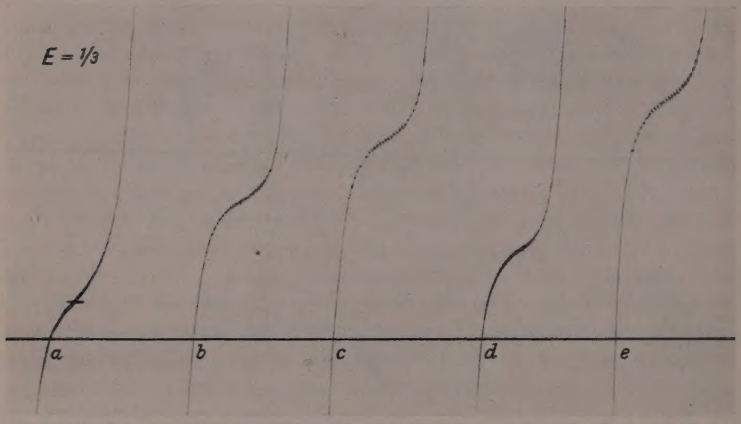


Abb. 2. $E = 1 : 3$. Akku. 4 V. *a* Leere Lösung, *b* + unverseifbarer Rückstand von 0,11 g Tran H (chromatographisch gereinigt); Stufenhöhe entspricht 32,5 µg Vitamin A. *c* + unverseifbarer Rückstand von 0,1 g Tran W (chromatographisch gereinigt); Stufenhöhe entspricht 41 µg Vitamin A. Die polarographisch erhaltenen Werte für diese beiden Trane sind somit 1035 IE (Tran H) und 1440 IE (Tran W). In diesen Zahlen ist der 5%ige Aufschlag, der den Vitamin A-Verlust bei der Aufarbeitung kompensieren soll, bereits enthalten. Die Ergebnisse der polarographischen Auswertung liegen um 7 bzw. 11% höher als die des biologischen Testes. *d* Leere Lösung. *e* + unverseifbarer Rückstand von 0,05 g Tran W und von 0,05 g Carotin- und Vitamin A-freiem Olivenöl (chromatographisch gereinigt); Stufenhöhe entspricht 21,5 µg Vitamin A. Auf Grund dieser Auswertung beträgt der Gehalt des Tranes W 1500 IE/g

Lebertrane. Den Tranen wurde außerdem Vitamin A zugesetzt, um die bei der Aufarbeitung entstehenden Verluste festzustellen.

Mit Hilfe des Polarogramms (Abb. 2) wurde der Vitamin A-Gehalt in zwei biologisch getesteten Tranen überprüft*. Die biologisch ermittelten Zahlen sind für Tran H 975 IE/g und für Tran W 1260 IE/g. Bei der polarographischen Bestimmung wurden die Stromspannungskurven anodisch/kathodisch aufgenommen.

Die mit der polarographischen Methode durchgeführten Vitamin A-Bestimmungen führten zu Ergebnissen, die praktisch mit colorimetrisch oder biologisch erhaltenen Werten übereinstimmten.

* Proben dieser Trane überließ uns freundlicherweise Herr Dr. Wodsak, Hamburg, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt wird.

Literatur

[1] Boldingh, J., and J. R. Drost: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **28**, 480 (1951); vgl. diese Z. **134**, 286 (1951/52). — [2] Braekkan, O. R., u. G. Lambertson: Tidskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **2**, 28 (1952). — [3] Gridgeman, N. T., G. P. Gibson and J. P. Savage: Analyst **73**, 662 (1948). — [4] Keller, W., u. F. Weiss: diese Z. **148**, 26 (1955/56). — [5] Müller, P. B.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **40**, 358 (1949); vgl. diese Z. **132**, 223 (1951). — [6] Moor, H.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 257 (1953); vgl. diese Z. **141**, 216 (1954). — [7] Mulder, J. F.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **73**, 626 (1954); vgl. diese Z. **147**, 400 (1955). — [8] Schillinger, A., u. K. E. Schulte: Fette u. Seifen **55**, 603 (1953); vgl. diese Z. **146**, 285 (1955).

Prof. Dr. F. Weiss, Dr. W. Keller, Berlin-Weissensee, Goethestraße 16/17

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt/Main

Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors

V. Mitteilung

Die Bestimmung der Pyrophosphorsäure — Das Ba-Verfahren*

Von

J. Fischer und G. Kraft

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 27. August 1956)

Zur Bestimmung des Pyrophosphats haben bereits Stollenwerk u. Bäurle[3] die Fällung mit Barytlauge angewendet. Der Überschuß des Fällungsmittels wurde dabei entweder gravimetrisch als $BaSO_4$ oder titrimetrisch durch Rücktitration der bei der Fällung nicht verbrauchten OH-Ionen bestimmt.

Gegenüber der Fällung mit Ca- und Zn-Ionen bietet das Verfahren keine grundsätzlichen Vorteile (unsere ausführliche Stellungnahme dazu siehe[2]). Es hat sich jedoch gezeigt, daß man zu einem sehr leistungsfähigen titrimetrischen Pyrophosphatbestimmungsverfahren kommt, wenn man mit einem neutralen Ba-Salz fällt und die bei der Fällung entstehenden H^+-Ionen titriert. Eine entsprechende Vermutung haben bereits Stollenwerk u. Bäurle geäußert, ohne jedoch die Verhältnisse, die sich als zunächst nur wenig übersichtlich herausgestellt haben, näher zu untersuchen.

* Teilauszug aus der Dissertation von G. Kraft, Frankfurt/M., Mai 1953 und Vortrag von J. Fischer vor der Fachgruppe Analytische Chemie der GdCh, Bonn, 17. X. 52.

A. Grundlage

Das Pyrophosphat wird in schwach saurer Lösung (p_H-Wert des sekundären Salzes) durch Zusatz von $BaCl_2$-Lösung als schwerlösliches Ba-Salz gefällt. Der Niederschlag ist von konstanter Zusammensetzung, aber basischer als die mit ihm im Gleichgewicht stehende Analysenlösung. Die demgemäß bei seiner Entstehung gebildeten H^+-Ionen werden alkalimetrisch titriert.

B. Experimentelles

1. Durchführung der Titration

Die Untersuchungen wurden an 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösungen ausgeführt, die nach genauer Neutralisation auf die Stufe des sekundären Salzes mit einer neutralen, 10%igen $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung versetzt wurden. Dabei tritt zunächst eine geringe Trübung auf, die sich nach kurzer Zeit (rund 30 sec) in einen kristallin erscheinenden Niederschlag umwandelt. Dieser nimmt schnell zu. Nach etwa 3 min ist die Fällung praktisch beendet. Die bei der Umsetzung freigewordene starke Säure (HCl) wird mit carbonatarmer 0,1 n NaOH-Lösung unter Austreiben der Kohlensäure mit elektrischer Indication (Glaselektrode) titriert[1]. Am Äquivalenzpunkt tritt ein sehr ausgeprägter Potentialsprung — bei Volumenschritten von 2 Tropfen ein Potentialschritt von ungefähr 100 mV — auf, was bei der Titration HCl/NaOH, um die es sich hier handelt, nicht überrascht. Eine gleich zu behandelnde Sonderheit im p_H-Verlauf beeinträchtigt die Titration ebensowenig wie die im Überschuß vorhandenen Ba-Ionen. Unter den vorliegenden Konzentrationsbedingungen tritt noch keine Fällung von Bariumhydroxyd ein.

2. p_H-Verlauf bei der Titration

Der Potentialverlauf bei der Titration ist in der Abb. 1 dargestellt. Die Neutralisationskurven zeigen kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes keinen glatten Verlauf. Diese Erscheinung ist auf das Nachfallen eines zunächst noch gelösten Teils des Ba-Pyrophosphats zurückzuführen. Dies konnte in Versuchen, bei denen der primär ausgefallene Ba-Pyrophosphatniederschlag abfiltriert worden war, durch das Auftreten einer erneuten Fällung eindeutig bewiesen werden (Kurve 2, Abb. 1). Die durch Nachfällung bewirkte Aciditätserhöhung ist in Lösungen, aus denen die Primärfällung durch Filtration entfernt worden ist, größer als in solchen, die den gesamten Ba-Niederschlag noch enthalten. Dieser Befund überrascht nicht, weil beim Fehlen von Kristallisationskeimen die Säure liefernde Fällung stark verzögert ist, so daß die durch den Laugezusatz bedingte Aciditätsminderung zunächst voll zur Auswirkung kommt. Bei Gegenwart einer genügenden Zahl von Kristallkeimen (unfiltrierte Lösung) aber wird der p_H-Anstieg durch die sofort einsetzende Nachfällung abgebremst. Die Aciditätszunahme nach jedem Laugezusatz ist

zunächst relativ klein (wenige mV) und wird erst in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes wegen des dort steileren Verlaufs der Titrationskurve merklich (20—30 mV). Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes werden völlig konstante Potentiale gemessen, ein Zeichen dafür, daß jetzt die Fällung beendet ist. Die Erkennung des Äquivalenzpunktes selbst wird — wie bereits gesagt — durch diese Vorgänge in keiner Weise erschwert, sofern genügend langsam titriert wird (Volumenschritte von 2 Tropfen 0,1 n NaOH-Lösung, Wartezeit jeweils 1 min).

Auch die Auswertung der Titrationskurve bereitet keinerlei Schwierigkeiten. Eine CO_2-Korrektur braucht nicht berücksichtigt zu werden, da es sich hier um die Titration einer starken Säure handelt. Wichtig ist nur, daß die Titration ebenso wie die Einstellung der Lauge gegen 0,1 n Salzsäure unter Entfernung der gelösten Kohlensäure ausgeführt wird.

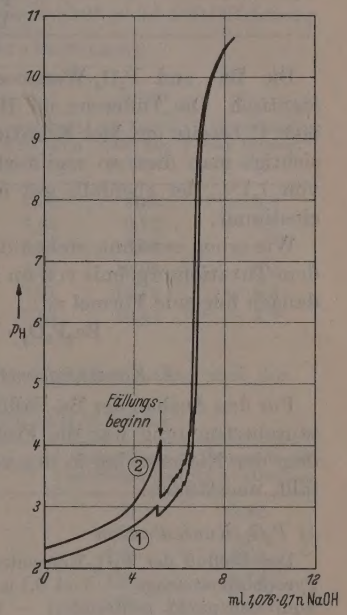


Abb. 1. Pyro-P_2O_5-Titration nach dem Ba-Verfahren

① 5 ml 0,1 m $Na_4P_2O_7$
9,85 ml 0,1 n HCl
65 ml H_2O
20 ml 10% ige $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-Lösg.

② 5 ml 0,1 m $Na_4P_2O_7$
9,85 ml 0,1 n HCl
65 ml H_2O
20 ml 10% ige $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-Lsg.
Anfangsfällung abfiltriert.

Meßkette: 500 MΩ-Glaselektrode-ges. Kalomelelektrode

3. Zusammensetzung des Ba-Pyrophosphatniederschlags

Überraschenderweise ergab sich bei der Titration, daß für 5 ml 0,1 m Pyrophosphatlösung nicht 10 ml 0,1 n Lauge verbraucht werden, wie dies für eine Fällung von $Ba_2P_2O_7$ zu fordern ist, sondern nur 7,5 ml. Dieser Befund zeigt an, daß die Ba-Fällung zum Unterschied von den Zn- und Ca-Pyrophosphat-Niederschlägen, die exakt quaternärer Natur sind, H^+-Ionen in gebundener Form enthält. Unter — nicht allzu peinlich — gleichen Fällungsbedingungen hat der Niederschlag aber eine konstante Zusammensetzung. Die bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Ba-Pyrophosphate wurden analysiert. Sowohl das durch Primär- als auch das durch Nachfällung erhaltene Salz ergab:

Ba = 54,7%
P_2O_5 = 31,9% (= 39,1% P_2O_7)
Glühverlust bei 600° C = 7,0%.

Unter Berücksichtigung der bei der Fällung freiwerdenden Säuremenge errechnet sich aus diesen Zahlen eine Summenformel von

$$Ba_7H_2P_8O_{28} \cdot 6\,H_2O$$

mit der theoretischen Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} Ba &= 54{,}5\% \\ P_2O_5 &= 32{,}1\% \ (= 39{,}3\%\ P_2O_7) \\ H_2O &= 6{,}1\% \\ H^+ &= 0{,}1\% \end{aligned}$$

Die Ba- und P_2O_5-Werte sind innerhalb der Analysengenauigkeit identisch. Die Differenz im H_2O-Gehalt erklärt sich daraus, daß bei 600° C bereits ein Mol Konstitutionswasser abgespalten wird. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich ein rechnerischer Gesamtglühverlust von 7,1%, der ebenfalls gut mit dem experimentell ermittelten übereinstimmt.

Wie schon erwähnt, stehen die 0,1% gebundene Wasserstoffionen mit dem Titrationsergebnis voll im Einklang. Dem Ba-Pyrophosphat kommt danach folgende Formel zu:

$$Ba_2P_2O_7 \cdot Ba_{1,5}\,HP_2O_7 \cdot 3\,H_2O. \qquad (1)$$

4. Konzentrationsverhältnisse bei der Analyse

Für den Ausbau der Ba-Fällung zu einer quantitativen Pyrophosphorsäurebestimmung war die Feststellung des Konzentrationsbereichs, in dem der Niederschlag in der vorn angegebenen Zusammensetzung ausfällt, unerläßlich.

a) P_2O_5-Konzentration

Der Einfluß der P_2O_5-Konzentration wurde durch Fällung einer bestimmten Pyrophosphatmenge — 5 ml 0,1 m Na-Pyrophosphatlösung, auf den sekundären Äquivalenzpunkt neutralisiert — in verschiedener Verdünnung mit jeweils der gleichen $BaCl_2$-Menge untersucht.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Sie zeigen deutlich die Abhängigkeit der Ba-Pyrophosphatzusammensetzung von der P_2O_5-Konzentration. Weiterhin ist der starke CO_2-Einfluß auf die Titration erkennbar, der bei allen Säure/Lauge-Titrationen, deren Endpunkt alkalischer als etwa p_H 5 ist, auftritt. Das günstigste Titrationsvolumen für die hier gewählte P_2O_5-Einwaage beträgt 150—175 ml. Das dabei ausfallende Ba-Pyrophosphat entspricht genau der Formel (1). In einem kleineren Titrationsvolumen überwiegt der Anteil an tertiärem, in einem größeren der an quaternärem Salz. Wie oben ausgeführt, hat das nach (1) zusammengesetzte Salz einen Laugeverbrauch von 7,5 ml (nicht von 10,0 ml), so daß sich der Umrechnungsfaktor von 1 ml 0,1 n NaOH zu 7,1 · 1,333 = 9,464 mg P_2O_5 ergibt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das optimale Titrationsvolumen für verschiedene P_2O_5-Einwaagen ermittelt. Auch hierbei wurde die $BaCl_2$-Menge konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 wiedergegeben. Die Aufstellung läßt erkennen, daß es für jede P_2O_5-Einwaage ein optimales Titrationsvolumen gibt, das mit der Größe der Einwaage wächst.

Die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ba-Pyrophosphats betragen innerhalb des untersuchten — relativ weiten — Konzentrationsbereichs nicht mehr

als ± 5%. Wird die optimale Konzentration auf ± 15% eingehalten, — was meist ohne einen übergroßen Aufwand möglich sein dürfte, — so ist die Zusammensetzung auf ± 1,3% konstant und damit die erstrebte Genauigkeit von ± 1,5% leicht erreichbar.

Tabelle 1. *Konzentrationsabhängigkeit der Pyro-P_2O_5-Titration nach dem Ba-Verfahren*
Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung nach Zusatz von 10 ml 10%iger $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung. Sollverbrauch nach Einwaage: 10,06 ml 0,1 n NaOH-Lösung

Titrationsvolumen ml	Laugeverbrauch ml 0,1 n NaOH-Lösung					
	CO_2-Austreibung ohne			CO_2-Austreibung mit		
	Laugeverbr. in ml 0,1 n NaOH-Lsg.	mit Faktor 1,333 multipliziert	Abweichung vom Sollwert in %	Laugeverbr. in ml 0,1 n NaOH-Lsg.	mit Faktor 1,333 multipliziert	Abweichung vom Sollwert in %
50	7,32	9,76	— 3,0	7,26	9,68	— 3,8
100	7,57	10,10	+ 0,4	7,40	9,87	— 1,9
150	7,76	10,35	+ 2,9	7,55	10,06	± 0
175	7,86	10,48	+ 4,2	7,56	10,08	+ 0,2
200	7,99	10,65	+ 6,1	7,61	10,14	+ 0,8
250	8,32	11,09	+ 10,3	7,83	10,44	+ 3,8

Tabelle 2. *Konzentrationsabhängigkeit der Pyro-P_2O_5-Bestimmung nach dem Ba-Verfahren*
$BaCl_2$-Menge: 10 ml 10%ige $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung

ml etwa 0,1 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung	Sollverbrauch ml 0,1 n NaOH-Lsg.	Gesamtflüssigkeitsvolumen ml	Laugeverbr. ml 0,1 n NaOH-Lsg.
2		50	2,82
2		100	2,98
2	4,02 : 1,333 = 3,02	125	3,02
2		150	3,10
2		200	3,33
5		100	7,34
5	10,06 : 1,333 = 7,55	150	7,51
5		200	7,70
5		250	7,86
7		100	10,11
7	14,08 : 1,333 = 10,56	150	10,50
7		175	10,60
7		200	10,88
10		100	14,06
10	20,12 : 1,333 = 15,09	150	14,66
10		200	15,04
10		250	15,39

b) Ba^{++}-Konzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Ba-Konzentration wurden gleiche Mengen Pyrophosphatlösung unter sonst gleichen Bedingungen mit unterschiedlichen Mengen $BaCl_2$-Lösung versetzt und titriert. Das Volumen der Analysenlösung

betrug in allen Fällen 160 ml und entsprach damit dem für die verwendete P_2O_5-Einwaage ermittelten Optimum. Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengefaßt. Sie lassen erkennen, daß die Menge des Fällungsmittels die Zusammensetzung des Ba-Pyrophosphats nicht beeinflußt.

Tabelle 3. *Zusammensetzung des Ba-Pyrophosphatniederschlags in Abhängigkeit von der Ba^{++}-Konzentration*

Titriert wurden 5 ml 0,1 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung — Sollverbrauch: 10,06 ml : 1,333 = 7,55 ml 0,1 n NaOH-Lösung — in einem Volumen von 160 ml nach Zusatz unterschiedlicher Ba^{++}-Mengen

ml 10%ige $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung	5	10	20	30
Laugeverbrauch in ml 0,1 n NaOH-Lösung	7,48	7,51	7,54	7,50

Für die Durchführung der Analysen ist die Verwendung von 10 ml 10%iger $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung zu empfehlen. Diese Menge entspricht bei der Fällung von 5 ml 0,1 m Pyrophosphatlösung einem etwa 4fachen Reagensüberschuß.

c) H^+-Konzentration

Den Einfluß des p_H-Wertes der zu fällenden Lösung auf die Zusammensetzung des Niederschlags zeigt Tab. 4. Bei der Auswertung der Ergebnisse wurden zu den titrierten Laugeverbrauchen die Differenzen zwischen der für die Neutralisation zum sekundären Pyrophosphat erforderlichen und der in Wirklichkeit zugegebenen Säuremenge addiert und als Lauge in Rechnung gestellt. Durch diese Maßnahme wird die Beurteilung des Neutralitätsgrades des ausfallenden Ba-Pyrophosphats erheblich erleichtert. Für ein reines quaternäres Salz ist dann mit einem Laugeverbrauch von 10,00 ml 0,1 n NaOH-Lösung, für das gemischte tertiäre-quanternäre mit einem solchen von 7,50 ml bei einer P_2O_5-Einwaage von 5 ml 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung zu rechnen.

Der Aufstellung ist ferner zu entnehmen, daß die Alkalitätsänderung des Niederschlags, d. h. die Änderung des Verhältnisses von quaternärem und tertiärem Salz in ihm, so lange größer ist als die der Pyrophosphatlösung, aus der das entsprechende

Tabelle 4. *Zusammensetzung des Ba-Pyrophosphatniederschlags in Abhängigkeit vom Fällungs-p_H-Wert*

Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung in Gegenwart von 10 ml 10%iger $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung in einem Volumen von 160 ml. Sollverbrauch 10,06 ml bzw. 10,06 : 1,333 = 7,55 ml 0,1 n NaOH-Lösung

1. Zugesetzte Menge 0,1 n HCl-Lsg. ml	2. Verbrauch 0,1 n NaOH-Lsg. ml	3. Verbrauch 0,1 n NaOH-Lsg. in ml + HCl-Differenz	4. Alkalitätsänderung gegenüber Anfangswert in %: für Pyrophosphatlösung	5. Alkalitätsänderung gegenüber Anfangswert in %: für Ba-Pyrophosphatniederschlag (nach Spalte 2)
10,06 (= sek. Pyrophosphat)	7,55	7,55	—	—
8	5,79	7,85	+ 20	+ 23
6	3,93	7,99	+ 40	+ 48
5,03 (= tert. Pyrophosphat)	3,05	8,08	+ 50	+ 60
4	2,17	8,23	+ 60	+ 71
2	0,56	8,62	+ 80	+ 93
0 (= quat. Pyrophosphat)	0,00	10,06	+ 100	+ 100

Ba-Salz fällt, als die zu fällende Lösung nicht genau einem quaternären Salz entspricht. Erst die aus einer solchen Lösung ausfallende Ba-Verbindung stellt ein reines quaternäres Salz dar. Der Vorteil gleicher Zusammensetzung von Lösung und Niederschlag ist aber grundsätzlich für die titrimetrische Bestimmung nicht verwertbar.

5. Genauigkeit

Aus den in Tab. 5 angegebenen Beleganalysen, die unter optimalen Konzentrationsbedingungen durchgeführt wurden, errechnet sich eine

Tabelle 5. *Genauigkeit der Pyro-P_2O_5-Bestimmung nach dem Ba-Verfahren*
Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung nach Zusatz von 10 ml 10%iger $BaCl_2$-Lösung in einem Volumen von 165 ml. Sollverbrauch nach Einwaage: 9,85 ml : 1,333 = 7,39 ml 0,1 n NaOH-Lösung

Verbrauch ml 0,1 n NaOH-Lösung												
7,37	7,37	7,37	7,27	7,27	7,42	7,42	7,47	7,32	7,47	7,47	7,38	7,47

Mittelwert: 7,39 ± 0,07 ml
Mittlerer Fehler: ± 1%

Reproduzierbarkeit der Methode von ± 1,0%. Die Übereinstimmung des Mittelwertes der Titrationsreihe mit der Einwaage zeigt, daß das Verfahren frei von einem systematischen Fehler ist.

Aus den vorstehenden Untersuchungsbefunden ergibt sich die folgende

6. Arbeitsvorschrift

Die Analysenlösung, die 60—80 mg Pyro-P_2O_5 in einem Flüssigkeitsvolumen von 160 ml enthalten soll, wird unter Anwendung elektrischer Indication mit 0,1 n HCl- bzw. 0,1 n NaOH-Lösung auf die Neutralitätsstufe des sekundären Pyrophosphats (p_H 4,0) eingestellt und mit 10 ml neutraler 10%iger $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung versetzt. Nach einer Wartezeit von 3 min ist die anfänglich aufgetretene schwache Trübung in eine größere Menge feinkristallinen Niederschlags übergegangen. Die Lösung wird jetzt unter mechanischem Rühren und Durchleiten eines CO_2-freien Gasstromes (zur Austreibung der CO_2) mit carbonatarmer 0,1 n NaOH-Lösung titriert[1]. Der Niederschlag stört die Titration nicht, so daß er in der Lösung verbleiben kann. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muß wegen der dort auftretenden Potentialschwankungen (s. o.) langsam titriert werden. Die Titration darf erst dann weitergeführt werden, wenn das Potential konstant geworden ist, was etwa 1 min dauert. Es empfiehlt sich, anfangs Volumenschritte von 4 Tropfen, nach dem Auftreten größerer Potentialänderungen (etwa 30 mV) solche von 2 Tropfen zu wählen. Der Titrationsendpunkt liegt bei p_H 7 und ist an einem sehr großen Potentialschritt (etwa 100 mV) zu erkennen. Aus dem Laugeverbrauch (L ml) und dem gegen 0,1 n Salzsäure gestellten Laugefaktor (f_s) errechnet sich der Pyro-P_2O_5-Gehalt nach der Gleichung:

$$L \cdot f_s \cdot 9{,}464 = \text{mg Pyro-}P_2O_5.$$

7. Einfluß anderer Ionen

Das Ba-Verfahren zur Pyrophosphatbestimmung wird weder durch Orthophosphat noch durch Metaphosphate und höher kondensierte

Polyphosphate, z. B. Grahamsches Salz*, gestört. Phosphate mittlerer Kettenlänge (Tri- und Tetrapolyphosphat) werden mitgefällt, so daß bei ihrer Gegenwart keine richtigen Ergebnisse zu erhalten sind.

Die Frage nach dem Einfluß von SO_4-Ionen ist deshalb zu stellen, weil die technischen Pyrophosphate meist durch Alkalisulfate verunreinigt sind. Die beim Zusatz von SO_4^{2-} zu reinen Pyrophosphatlösungen erhaltenen Analysenergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt. Für die Fällung war stets das Doppelte der vorgeschriebenen $BaCl_2$-Menge verwendet worden. Das kaltgefällte, sehr feine $BaSO_4$ störte die Titrationen nicht.

Tabelle 6. *SO_4^{2-}-Einfluß auf die Pyro-P_2O_5-Bestimmung nach dem Ba-Verfahren*
Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung in einem Volumen von 160 ml in Gegenwart unterschiedlicher SO_4^{2-}-Mengen. Sollverbrauch: 10,06 : 1,333 = 7,55 ml 0,1 n NaOH-Lösung

SO_4^{2-}-Menge in mg	SO_4^{2-}-Menge in % bezogen auf $Na_4P_2O_7$-Einwaage	Laugeverbrauch in ml 0,1 n NaOH-Lsg.	SO_4^{2-}-Menge in mg	SO_4^{2-}-Menge in % bezogen auf $Na_4P_2O_7$-Einwaage	Laugeverbrauch in ml 0,1 n NaOH-Lsg.
—	—	7,53	22	17	8,57
1,1	0,8	7,59	110	84	9,30
2,2	1,7	7,68	315	240	9,30
6,6	5	7,95	470	360	9,33
11	8,4	8,02	630	480	9,26

Die Tabelle zeigt, daß SO_4-Gehalte des Pyrophosphats von bis zu 1% die Analyse nicht stören. Größere Sulfatmengen führen zur Fällung eines stärker basischen Ba-Pyrophosphats und damit zu Überwerten. Überschreitet der SO_4-Gehalt 80% des $Na_4P_2O_7$, so bleibt dieser Überwert konstant (entsprechend einem Verhältnis von tertiärem zu quaternärem Salz von 1,5 : 8,5), woraus sich eine Möglichkeit zur Titration sulfathaltiger Pyrophosphate ergibt.

Tabelle 7. *Abhängigkeit der Pyrophosphattitration nach dem Ba-Verfahren in Gegenwart von SO_4^{2-}-Ionen von der P_2O_5-Konzentration*
Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung in Gegenwart einer SO_4^{2-}-Menge von 84% der vorhandenen P_2O_5-Menge in unterschiedlicher Verdünnung:

Titrationsvolumen ml	Laugeverbrauch ml 0,1 n NaOH-Lsg.
110	9,07
160	9,30
210	9,53

Zur Sicherheit sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß auch hier das in der Analysenvorschrift angegebene Gesamtvolumen nicht überschritten werden darf (vgl. Tab. 7 sowie 2, S. 249).

* In diesem Fall muß das Grahamsche P_2O_5 bei etwa p_H 2 als Ba-Salz gefällt und abfiltriert werden. Einzelheiten darüber werden in einer der nächsten Publikationen dieser Studienreihe mitgeteilt.

Zusammenfassung

Der Inhalt der IV.[2] und V. Mitteilung dieser Studienreihe läßt sich wie folgt zusammenfassen:

Die direkte alkalimetrische Titration stellt die einfachste Untersuchungsmethode dar. Sie wird jedoch nur bei der Analyse reiner quaternärer Salze mit Vorteil angewendet. Unter optimalen Bedingungen erreicht sie eine Genauigkeit von $\pm$ 0,4%, die bei der Titration saurer Salze auf etwa $\pm$ 0,8% absinkt. Bei Gegenwart anderer Phosphorsäuren ist sie nicht durchführbar.

Das Ca-Verfahren ist an keine engen Konzentrationsgrenzen bei der Titration gebunden. Reine Pyrophosphate lassen sich bei steilem Potentialsprung am Äquivalenzpunkt mit einer Streuung von $\pm$ 0,4% bestimmen. Das Verfahren ist nur wenig spezifisch; Orthophosphat und niedermolekulare Glieder der Polyphosphatreihe stören.

Die Pyrophosphatbestimmung nach dem Zn-Verfahren liefert bei Verwendung von Zinksalzen starker einbasischer Säuren innerhalb weiter Konzentrationsbereiche einwandfreie Resultate. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,4%. Die Methode ist wegen der sehr langsamen p_H-Einstellung am Titrationsendpunkt in ihrer Durchführung wenig bequem; Orthophosphatgehalte über 5% und Tripolyphosphat stören.

Bei der Pyrophosphatbestimmung nach dem Ba-Verfahren fällt ein Gemisch eines tertiären und quaternären Salzes. Bei Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse ist das Verhältnis der Salze 1 : 1, so daß die Titration der bei der Fällung freiwerdenden Säure die Analyse mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1% auszuführen gestattet. Von den Säuren des fünfwertigen Phosphors stören nur die niederen Glieder der Polyphosphatreihe, nicht aber das Orthophosphat und alle höhermolekularen Phosphate.

Literatur

[1] Fischer, J., u. G. Kraft: diese Z. **135**, 321 (1952). — [2] Fischer, J., u. G. Kratf: diese Z. **152**, 56 (1956). — [3] Stollenwerk, W., u. A. Bäurle: diese Z. **77**, 81 (1929).

Prof. Dr. J. Fischer, Inst. f. Anorg. Chemie der Universität, Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Straße 7

Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta, India

Ortho-hydroxy acetophenone Oxime as an Analytical Reagent. Part I

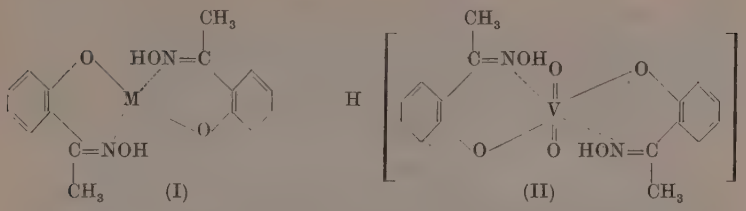
By
SAILENDRA NATH PODDAR

(Eingegangen am 4. September 1956)

Salicylaldoxime was first introduced by EPHRAIM[5] as a sensitive reagent for the detection, estimation and separation of copper. He also referred to the possibility of using several other o-hydroxyaldoximes and ketoximes for the same purpose. Reactions of salicylaldoxime and many of its derivatives were subsequently studied in details by FLAGG and FURMAN[6] as well as by others[1–4, 7–13], with the result that salicylaldoxime has been found very useful also for the estimation of metals like lead, palladium, iron, nickel, bismuth and vanadium besides copper.

o-Hydroxy acetophenone oxime, which may be represented as the methyl derivative of salicylaldoxime, has not been however, studied in detail for analytical purposes. As the substitution of a methyl group is known to introduce a considerable modification in the properties of organic molecules due to its hyper-conjugating power, it was considered worthwhile to make a systematic investigation of its properties as an analytical reagent. The result of such study has now established the usefulness of the reagent for the gravimetric estimation of copper, nickel, palladium, vanadium and titanium, as well as for the colorimetric estimation of iron, uranium and vanadium.

The complex copper, nickel, palladium, vanadium and uranium compounds have been prepared in the pure state and their properties studied. Magnetic susceptibility measurements showed that the copper compound is as usual paramagnetic ($\mu_B = 1.85$); the nickel and palladium complexes are diamagnetic, suggesting thereby their square-planar structures with dsp^2 bonds; the uranyl complex is diamagnetic; the vanadium complex is also diamagnetic which, from a consideration of its strong reddish-brown colour seems to suggest that the compound contains a pentavalent vanadium with d^2sp^3 bond. The structure of the complexes are, therefore, represented as under:



(I) Copper, nickel, palladium and uranyl complexes. ($M = Cu^{2+}$, Ni^{2+}, Pd^{2+}, UO_2^{2+}.)
(II) Vanadium complex.

Experimental

Preperation of the reagent: Ortho-hydroxy acetophenone was prepared by subjecting phenylacetate to FRIE's re-arrangement in presence of anhydrous aluminium chloride. An intimate mixture of 65 ml phenyl acetate and 80 g anhydrous aluminium chloride (powdered) was slowly heated on an oil-bath to 160° C and kept at that temperature for about 15 minutes. The mixture was occasionally shaken during the period of heating. A dark-brown melt was obtained, which solidified to a hard mass on cooling. This was then treated with ice-cold dilute hydrochloric acid and the oily layer that separated out was taken up in ether. The ether extract was first washed with dilute sodium bicarbonate solution till free from acid and then several times with cold water. This was then dried over anhydrous sodium sulfate and distilled. Ortho-hydroxy acetophenone distilled over and collected at 218° to 220° C. Yield, 30 g. The oxime was then prepared from the ketone with hydroxylamine as usual. This was recrystallized from aqueous alcohol. The substance forms white crystals melting at 112°—114° C, and is quite stable in air.

The oxime is sparingly soluble in cold water but slightly soluble in hot water. It is also readily soluble in alcohol, chloroform, benzene, toluene, acetic acid, alkalis and in ammonia. A solution in strong mineral acid shows gradual hydrolysis on heating.

Reactions of the Reagent with various metallic Ions

A 0.005 M solution of the metal under investigation was used with a large excess of the reagent. The p_H values were adjusted by adding sodium hydroxide or sulfuric acid solutions and the measurements were made by means of a Cambridge p_H meter. In Table 1 (p. 256/7) corresponding reactions of salicylaldoxime are also given for the sake of comparison.

Copper Ortho-hydroxy acetophenone Oxime

To a warm solution of copper acetate (A. R., 1 mole) in aqueous alcohol was added with stirring an alcoholic solution of the oxime (a little over 2 moles). The p_H of the mixture was adjusted to about 3 (tested with indicator paper) and then kept on the water-bath for 15—20 min. The precipitated copper compound was then filtered, washed thoroughly with hot water and then with alcohol, and finally dried in air.

The substance forms greenish-yellow crystals, insoluble in water, sparingly soluble in alcohol and acetone but readily soluble in chloroform,

Table 1. *Reactions of o-Hydroxy acetophenone Oxime and Salicylaldoxime with various Metallic Ions*

Ion	o-Hydroxy acetophenone oxime	Salicylaldoxime[14]
Ag^{+}	Dirty yellow precipitate at p_H 7.9; soluble in ammonia and decomposed by alkali.	Light yellow precipitate at p_H 6.3; soluble in acetic acid and ammonia.
Hg^{2+}	White precipitate at p_H 6.0; soluble in alkali but is slowly decomposed on warming.	Light yellow precipitate at p_H 5.3.
Pb^{2+}	White silky precipitate at p_H 5.8; soluble in alkali.	Yellow precipitate at p_H 5; soluble in excess caustic soda solution.
Cu^{2+}	Greenish-yellow precipitate at p_H 1.5; soluble in strong alkali but insoluble in acetic acid and ammonia. Precipitation is complete between p_H 2.1 to 8.0. Found satisfactory for the gravimetric estimation of the metal.	Greenish-yellow precipitate, complete above p_H 2.6.
Bi^{3+}	No reaction in acid solutions; oxysalt is precipitated on adding alkali.	Bright yellow precipitate at p_H 7; insoluble in excess of ammonia solution.
Fe^{2+}	Dirty reddish-brown precipitate in acid solution; soluble in alkali.	Brown precipitate at p_H 7.
Fe^{3+}	Violet colour from p_H 1.0 to 2.5 and orange-yellow from p_H 3 to 8. Colours not extractable with immiscible solvents. Violet colour is not very sensitive; further, the maximum colour is stable within a very narrow range of p_H. The orange-yellow colour on the other hand, was found suitable for colorimetric estimation of the metal.	Red colour.
Al^{3+}	No reaction.	No reaction.
Cr^{3+}	No reaction.	Cr^{3+} has no reaction. Brown oxidation products of the reagent formed by dichromate.
CrO_4^{2-}	No reaction. (In neutral or alkaline solution).	
$Cr_2O_7^{2-}$	No reaction. (In neutral or alkaline solution.)	
Ce^{3+}	Brown precipitate at p_H about 9. Precipitate is slimy and not easily filtrable.	No reaction.
Cd^{2+}	White precipitate at p_H 7.2; soluble in ammonia.	Pale yellow gelatinous precipitate at p_H 7; soluble in excess of ammonia.

Table 1 (Continuation)

Ion	o-Hydroxy acetophenone oxime	Salicylaldoxime[14]
Ni^{2+}	Green precipitate at p_H 4.0; soluble in caustic soda but insolube in ammonia. Precipitation is complete between p_H 4.8 to 8.5 even in presence of ammonium chloride and sodium acetate. Found suitable for gravimetric estimation of the metal.	Green precipitate, complete from p_H 7 to 9.9; soluble in concentrated alkali.
Ti^{4+}	Orange-yellow precipitate at p_H 1.2; precipitation is complete at p_H 2—3; soluble in concentrated acids and decomposed by alkali. Found suitable for the gravimetric estimation of the metal.	Orange-yellow precipitate in acid solution, decomposed by alkali.
Co^{2+}	Deep red-brown colour at p_H 4.	Brown precipitate at p_H 5.6; soluble at p_H 9.4.
Mn^{2+}	Greenish-yellow precipitate at p_H 7.6; soluble in excess NaOH solution.	Green to brown precipitate at p_H 9; soluble in large excess of ammonia or NaOH solution.
Zn^{2+}	White precipitate at p_H 7; soluble in ammonia and NaOH solution.	Light yellow precipitate at p_H 6.5; soluble in ammonia.
Pd^{2+}	Light yellow precipitate in 0.5 N acid; soluble in ammonia and decomposed by excess alkali. Precipitation is complete in strong acid solution (between p_H 0.8—4.5). Found suitable for the gravimetric estimation of the metal.	Yellow precipitate in acid solution; soluble in NaOH solution.
UO_2^{2+}	Orange-yellow precipitate or colour at p_H about 5; soluble in water and alcohol. Found suitable for the colorimetric estimation of the metal.	Slight orange colour, intensified in alkaline solution.
VO_3^-	Reddish-brown precipitate at p_H 1.2; soluble in aqueous alcohol. Colour extractable with $CHCl_3$, CCl_4, benzene, toluene etc. Found suitable for gravimetric estimation as well as colorimetric estimation (in 50% ethanol medium) of the metal.	Black precipitate between 0.05—1 N acid solution; at most 60—70% V precipitated.
MoO_4^{2-}	Yellow colour in dilute acid.	Orange colour in dilute acid.
WO_4^{2-}	No reaction.	No reaction.
Au^{3+}	No reaction.	Brown precipitate in acid solution.
Pt^{4+}	No reaction.	No reaction.

benzene and toluene. It dissolves in strong mineral acid as well as in strong caustic soda solution. The substance is paramagnetic.

$\chi_g = 3.573 \cdot 10^{-6}$ $\chi_M = 1299 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{M\,\mathrm{corr.}} = 1402.3 \cdot 10^{-6}$; $\mu_B = 1.85$;

Found: Cu, 17.44; N, 7.98%; calcd. for $Cu(C_8H_8O_2N)_2$: Cu, 17.48; N, 7.70%.

Nickel Ortho-hydroxy acetophenone Oxime

The nickel complex was prepared in the similar way as the copper complex using nickel acetate (A.R.) in place of copper acetate and at a p_H about 5.5. The precipitate was filtered and washed well with hot water. This was then recrystallized from alcohol and dried in air.

The substance forms deep green shining crystals, insoluble in water but moderately soluble in alcohol and other organic solvents. It is soluble in acid as well as in strong alkali. The compound is diamagnetic.

Found: Ni, 16.25; N, 7.84%; calcd. for $Ni(C_8H_8O_2N)_2$: Ni, 16.36; N, 7.80%.

Palladium Ortho-hydroxy acetophenone Oxime

To a warm solution of palladium chloride (1 mole) in dil. hydrochloric acid was added with stirring an alcoholic solution of the reagent (a little over 2 moles). A yellow precipitate was formed which was filtered and washed with hot water. The compound was recrystallized from boiling alcohol, whereby deep yellow shining needles were obtained. These were filtered and dried in air.

The palladium complex is insoluble in water, moderately soluble in hot alcohol and other organic solvents. It is decomposed by alkali. The compound is diamagnetic.

Found: Pd, 25.85; N, 6.87%; calcd. for $Pd(C_8H_8O_2N)_2$: Pd, 26.23; N, 6.88%.

Uranyl Ortho-hydroxy acetophenone Oxime

To an aqueous solution of uranyl nitrate (R.G., 1 mole) was added with stirring an alcoholic solution of the reagent (a little over 2 moles). The p_H of the solution was then adjusted with caustic potash solution to about 8—9 (tested with indicator paper). This was then allowed to concentrate in a vacuum desiccator, when deep orange-red crystals separated out. The crystals were collected on a filter, washed with a little cold alcohol and then dried in air.

The substance is fairly soluble in water and alcohol, but is decomposed by acids and strong alkali. The compound is diamagnetic.

Found: U, 41.52; N, 5.01%; calcd. for $UO_2(C_8H_8O_2N)_2$: U, 41.75; N, 4.91%.

Vanadium complex of Ortho-hydroxy acetophenone Oxime

To a solution of ammonium vanadate (A.R., 1 mole) containing a little ammonia was added an alcoholic solution of the reagent (little over 2 moles). The p_H of the solution was then adjusted to about 3 with dilute sulfuric acid (tested with indicator paper). A reddish-brown precipitate was formed which was filtered and washed well with water. It was then recrystallized from alcohol.

The substance is insoluble in water, but soluble in alcohol, chloroform, carbontetrachloride, benzene, toluene and isoamyl alcohol. It also dissolves in ammonia and alkalis, but is decomposed by strong mineral acids. The compound is diamagnetic.

Found: V, 13.25, N, 7.3%; calcd. for $H[VO_2(C_8H_8O_2N)_2]$: V, 13.27; N, 7.27%.

Summary

Complex compounds of copper, nickel, palladium, vanadium and uranium with o-hydroxy acetophenone oxime have been prepared in the pure state and their properties studied. The reactions of the substance with various metallic ions have been studied on a qualitative basis, and compared with those of salicylaldoxime of which it may be regarded as a methyl derivative. As a result, the usefulness of the reagent for the gravimetric estimation of copper, nickel, palladium, vanadium and titanium as well as for the colorimetric estimation of iron, uranium and vanadium has been suggested.

The author's grateful thanks are due to Prof. P. Rây for his kind interest and guidance, and for the permission to work in his laboratory.

References

[1] Biefeld, L. P.: J. chem. Educat. **18**, 525 (1941). — [2] Biefeld, L. P., and D. E. Howe: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 251 (1939). — [3] Chambers, M.: Chemist-Analyst **26**, 52 (1937). — [4] Chien, S. L., and T. M. Shih: J. Chin. chem. Soc. **5**, 154 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **116**, 57 (1939). — [5] Ephraim, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1928 (1930); **64**, 1210, 1215 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **83**, 144 (1931); **91**, 369 (1933). — [6] Flagg, J. F., and N. H. Furman: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 529 (1940); cf. Z. analyt. Chem. **127**, 144 (1944). — [7] Flagg, J. F., and N. H. Furman: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 663 (1940). — [8] Gahide, M.: Bull. chem. Soc. Belgium **45**, 9 (1936). — [9] Holzer, H.: Z. analyt. Chem. **95**, 392 (1933). — [10] Howe, D. E., and M. G. Mellon: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 448 (1940); cf. Z. analyt. Chem. **123**, 129 (1942). — [11] Ishibashi, M., and H. Kishi: Bull. chem. Soc. Japan **10**, 362 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **106**, 288 (1936). — [12] Ligett, W. B., and L. P. Biefeld: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 813 (1941). — [13] Riley, H. L.: J. chem. Soc. (London) **1933**, 895. — [14] Welcher,: Organic Analytical Reagents, Vol. III., pp. 259—71, D. van Norstrand Co., Inc. 1947.,

S. N. Poddar, Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta 32, India

---

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Budapest/Ungarn

Eine schnelle oxydimetrische Methode zur Bestimmung von Bleidioxyd

Von

Josef Bitskei

(Eingegangen am 10. September 1956)

Vor einigen Jahren haben wir festgestellt[2], daß Hydrazin in salzsaurer Lösung unter Anwendung von Methylrot oder Indigocarmin als Indicator mit 0,1 n NaOCl-Lösung auf Grund der Reaktion

$$2\,NaOCl + H_2N \cdot NH_2 = 2\,NaCl + 2\,H_2O + N_2 \qquad (1)$$

titriert werden kann.

Dieses Titrationsverfahren kann erwartungsgemäß auch bei den indirekten Bestimmungen solcher Stoffe verwendet werden, welche in einem Oxydations-Reduktionsprozeß Hydrazin verbrauchen. Das ist der Fall bei Bleidioxyd, dessen oxydierende Wirkung durch Vermittlung von Salzsäure zur Geltung gelangt. Das Bleidioxyd macht in der Wärme eine äquivalente Menge Chlor frei, das dann direkt (oder über unterchlorige Säure als Zwischenprodukt) mit Hydrazin reagiert:

$$2\,PbO_2 + 8\,H^+ + 8\,Cl^- = 2\,Pb^{2+} + 4\,Cl^- + 4\,H_2O + 2\,Cl_2 \quad (2)$$

$$2\,Cl_2 + H_2N \cdot NH_2 = 4\,Cl^- + N_2 + 4\,H^+ \quad (3)$$

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H^+ + 2\,Cl^- + 2\,ClO^- \quad (3a)$$

$$2\,ClO^- + 2\,H_2N \cdot NH_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl^- + N_2$$

Die Gesamtreaktion entspricht also der Gleichung:

$$H_2N \cdot NH_2 + 2\,PbO_2 + 4\,H^+ = 2\,Pb^{2+} + 4\,H_2O + N_2 \quad (4)$$

Der Überschuß an Hydrazin wird mit 0,1 n NaOCl-Lösung zurückgemessen. 1 ml Maßlösung entspricht auf Grund der obigen Gleichungen 11,96 mg Bleidioxyd.

Die in der Wärme schnell nacheinander ablaufenden Reaktionen 2—4 werden von nicht erwünschten Nebenreaktionen stark beeinflußt. Der glatte Verlauf der Hauptreaktionen kann jedoch durch Zusatz von katalysierend wirkenden Mangan(II)-Ionen sichergestellt werden.

Gang der Analyse

Erforderliche Reagentien. 0,1 n Hydrazinsulfatlösung enthält 1/40 Mol = 3,2534 g chemisch reines $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ und 20 ml 20%ige Salzsäure im Liter.

Ungefähr 0,1 n NaOCl-Lösung, welche in bezug auf NaOH beiläufig 1 n sein soll, wird durch Einleiten eines Cl_2-Gasstromes in n Natronlauge bereitet[1].

Katalysator: 1%ige Mangan(II)-chloridlösung (enthält 1 g $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ in 100 ml dest. Wasser).

Indicator: 0,2%ige alkoholische-wäßrige Methylrot- oder 0,2%ige wäßrige Indigocarminlösung.

Feststellung des Wirkungswertes von Hypochloritlösung. Man versetzt eine passende Menge (25 oder 30 ml) 0,1 n Hydrazinsulfatlösung in einem Titrierkolben mit etwa 10 ml 20%iger Salzsäure und 1—2 Tropfen Indicator, verdünnt mit 10—20 ml dest. Wasser und titriert mit der ungefähr 0,1 n NaOCl-Lösung bis zum Verschwinden der Indicatorfarbe. (Beim Titrieren in etwas schnellerem Tempo müssen der Flüssigkeit noch 1—2 Tr. Indicator zugegeben werden.)

Bestimmung. Es wird eine überschüssige Menge von Hydrazinsulfatlösung in einen weithalsigen Kolben von 200 ml Inhalt genau abgemessen (zweckmäßig die gleiche Menge, die bei der Einstellung der NaOCl-Lösung verwendet wurde). Nach Zugabe von etwa 10 ml 20%iger Salzsäure und 1 ml Katalysator (im Falle der Mennige-Analyse auch noch 1 ml Essigsäure) soll zuletzt das genau abgewogene Bleidioxyd (80—200 mg), bzw. die Mennige (300—700 mg) mit dest. Wasser in den Kolben gewaschen werden. Das Volumen der Flüssigkeit wird dann mit dest. Wasser auf etwa 60—70 ml ergänzt. Jetzt wird der Kolben auf einem Asbestnetz mit einer Bunsen-Flamme solange auf 90—100° C erwärmt (im Falle der Mennige-Analyse auch 2—3 min in langsamem Sieden gehalten), bis die Gasentwicklung aufhört. Die abgekühlte Mischung wird nach Zugabe von 1—2 Tr. Indicator mit

0,1 n NaOCl-Lösung — wie bei der Einstellung — titriert. Die vorhandenen Niederschläge von $PbCl_2$ und ein wenig $PbSO_4$ stören nicht. Die Bestimmung ist in 5 bis 10 min ausführbar. Die Tab. 1 und 2 enthalten die Analysendaten eines chemisch reinen Bleidioxyds und eines Mennigepräparates.

Tabelle 1

0,1 n Hydrazinsulfatlösung			PbO_2		Abweichung		Indicator
verwendet ml	zurückgemessen ml	verbraucht ml	angewendet mg	gefunden mg	mg	%	
25	18,74	6,26	75,1	74,9	— 0,2	— 0,27	Methylrot
25	15,40	9,60	114,8	114,8	± 0,0	± 0,0	Methylrot
25	15,05	9,95	119,2	119,0	— 0,2	— 0,17	Methylrot
25	12,93	12,07	144,8	144,4	— 0,4	— 0,28	Methylrot
25	12,69	12,31	146,9	147,2	+ 0,3	+ 0,20	Indigocarmin
25	12,53	12,47	149,2	149,1	— 0,1	— 0,07	Indigocarmin
25	11,57	13,43	161,1	160,6	— 0,5	— 0,31	Indigocarmin
25	9,77	15,23	182,1	182,2	+ 0,1	+ 0,06	Methylrot
25	7,48	17,52	210,0	209,5	— 0,5	— 0,24	Methylrot
25	6,42	18,58	222,2	222,2	± 0,0	± 0,0	Methylrot

Tabelle 2

Pb_3O_4 angewendet mg	0,1 n Hydrazinsulfatlösung			PbO_2 gefunden		Abweichung vom Mittelwert	Indicator
	verwendet ml	zurückgemessen ml	verbraucht ml	mg	%	%	
263,5	25	18,32	6,68	79,9	30,32	— 0,14	Methylrot
302,3	25	17,31	7,69	92,0	30,42	— 0,04	Indigocarmin
364,5	25	15,74	9,26	110,7	30,38	— 0,08	Methylrot
624,8	25	8,99	16,01	191,5	30,65	+ 0,19	Methylrot
694,5	25	7,27	17,73	212,1	30,53	+ 0,07	Methylrot
746,7	25	5,96	19,04	227,7	30,48	+ 0,02	Indigocarmin

Mittelwert: 30,46

Diese Methode ist wahrscheinlich zur Bestimmung der Dioxyde von der Struktur des Bleidioxyds allgemein anwendbar.

Zusammenfassung

Auf Grund der Gleichung:

$$2\,PbO_2 + H_2N \cdot NH_2 + 4\,H^+ = 2\,Pb^{2+} + 4\,H_2O + N_2$$

wurde eine schnelle Methode zur Bestimmung von Bleidioxyd ausgearbeitet. Die zu analysierende Probe wird in stark salzsaurer Lösung in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid als Katalysator mit überschüssiger Hydrazinsulfatlösung erwärmt, der unverbrauchte Hydrazinrest wird mit Hypochloritlösung unter Anwendung von Methylrot oder Indigocarmin als Indicator zurücktitriert.

Ich fühle mich verpflichtet, Herrn Prof. Dr. Johann Proszt, dem Leiter des Institutes meinen aufrichtigsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, womit er meine Versuche ermöglicht hat.

Literatur

[1] Bitskei, J.: Diese Z. **150**, 268 (1956). — [2] Bitskei, J., und K. Petrich: Magyar kémikusok lapja: **14**, 231 (1947).

J. Bitskei, Budapest I., Mátray ut 6 (Ungarn)

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part I

Estimation of Bismuth

Von

A. K. Majumdar and M. M. Chakrabartty

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

The reagent Bismuthiol II (5-mercapto-3-phenyl-2-thiol-1,3,4-thiodiazole-2-one) was first prepared by Busch[1] and subjected to systematic study by Dubský and his coworkers[2]. The latter found the reagent to form characteristic coloured precipitates with a number of ions and to be highly suitable for the detection of small quantities of bismuth (identification limit is 1.2 μg and sensitivity is 1 part in 28,000 parts). Majumdar[3] observed that the said reagent could be utilised for the gravimetric and the colorimetric estimation of bismuth with which the colour reaction was perceptible even at a dilution of 1 in 6,000,000 in presence of nitric acid and the colour system obeyed Beers law over a wide range of bismuth concentration. From a 0.1 N nitric acid solution bismuth could be quantitatively precipitated as a stable complex which when dried at 105° C gave the composition as $Bi(C_8H_5N_2S_3)_3 \cdot {}^1{}_2\, H_2O$. Further the reagent gave yellow precipitates with gold, mercury, silver, lead, platinum, arsenic and antimony, white with cadmium and zinc, brown with copper, brick red with tin and red with bismuth and palladium. In the same paper it was shown that zinc, cadmium, mercury, lead and palladium could be quantitatively precipitated like bismuth.

Šedivec[6] utilised the reagent for the gravimetric estimation of mercury (ic). Panchout and Duval[5] during their thermogravimetric analysis of the bismuth precipitates found the method[3] by the Bismuthiol II to be the best and recommended it for adoption.

As the method for gravimetric determination of bismuth by Bismuthiol II has been found to be satisfactory, the work has been extended

to study the effect of acids for the complete precipitation of bismuth and its separation from other ions.

The potassium salt of the reagent gives with bismuth a highly crystalline, insoluble, easily washable, red coloured complex, which is stable in presence of acids but not in higher p_H regions and the complex maintains its composition from 40°—150° C.

From acid solutions bismuth can be estimated in presence of Fe^{2+}, Al, Cr, rare earths, Ce^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Be, Mn, Th, Co, Ni, Mg, alkalis, alkaline earths, sulphate, chloride and oxalate. In presence of a citrate or a tartrate at a p_H between 1.5 and 2.5 it can be separated from As^{3+}, Ce^{4+}, MoO_4^{2-} and WO_4^{2-}. When Hg^{2+}, Pb, Pd, Cu, Ag, Tl^{1+} and Cd are present they are first precipitated at a p_H between 6 and 8 in presence of a citrate or a tartrate. Hg, Pd, Cu and Ag are precipitated from a hot solution, whereas Pb, Tl^{1+} and Cd from a cold solution as the complexes due to Pb, Tl^{1+} and Cd are soluble in hot solution and bismuth is then estimated in their acidified filtrates. During a study of the effect of p_H, bismuth is found to give a quantitative precipitate in presence of a tartrate up to a maximum p_H of 2.5 and the acidity without tartrate can be increased up to 0.3 N in nitric acid, 0.5 N in hydrochloric acid and 1 N in sulphuric acid. At a p_H higher than 2.5, bismuth is not completely precipitated and remains in solution in presence of a tartrate, citrate or complexone III.

In presence of hydrochloric or sulphuric acid at a p_H above 1 and in the absence of a tartrate, bismuth chloride or sulphate hydrolyses to give incorrect results. With higher acidities than the maximum limit mentioned above the reagent itself decomposes with the separation of sulphur, specially in presence of nitric acid and the solubility of the bismuth complex as a rule increases with the acid concentration.

Ions as F^- and PO_4^{3-} that form insoluble compounds with bismuth, Sb^{3+} and Sn^{2+} that form less soluble compounds with the reagent and Fe^{3+}, VO_3^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-} that act as oxidising agents, interfere.

Experimental

Reagents and Apparatus. The reagent Bismuthiol II was prepared as the potassium salt according to the method of Busch[1] and purified by recrystallisation from alcohol as colourless needles. A 0.5% solution of the potassium salt of the reagent of m.p. 248° C in water was prepared and used as precipitant. The reagent solution is to be prepared fresh and should be kept in amber-coloured bottle as there is slight and slow decomposition of the reagent on standing.

E. Merck's pure variety of bismuth sub-carbonate was dissolved in concentrated nitric acid and diluted with water to precipitate the bismuth as the sub-nitrate, which was again dissolved in nitric acid and made up to a definite volume. The bismuth content of the solution was determined by evaporating a known volume to dryness and igniting to oxide[4]. The result was further checked by estimating bismuth according to the method of Majumdar[3].

Standard solutions of other ions were prepared from chemicals of highest purity and the strengths of their solutions were determined by the standard procedures. Rare earth solution free from thorium was prepared from monazite sand and its strength was determined as mixed oxide (R_2O_3).

p_H measurements were made with a bench model p_H meter.

Procedure

Estimation of bismuth. An aliquot quantity of bismuth nitrate solution was acidified with nitric, hydrochloric or sulphuric acid and diluted to 250 ml. The acidity of the solution might be adjusted up to a maximum of 0.3 N with respect to nitric acid, 0.5 N with respect to hydrochloric acid and 1 N with respect to sulphuric acid. To the diluted acidified solution of bismuth was added dropwise with stirring the reagent solution till there was no further precipitation. At high acid regions the point of complete precipitation could easily be judged as even a drop in excess of the reagent coagulated the precipitate, which then settled quickly. The precipitate was then filtered through a porous porcelain gooch or sintered glass crucible, washed with hot water, dried at 105°—110° C and weighed. The bismuth content was found by multiplying the weight of bismuth complex with the factor 0.234 (see table 1).

Table 1

Bi taken mg	Nitric acid	Hydrochloric acid	Sulphuric acid	Wt. of ppt. mg	Bi found mg
54.69	0,1 N	—	—	233.4	54.61
10.94	0.01 N	—	—	46.8	10.95
10.94	0.3 N	—	—	46.6	10.90
10.94	0.5 N	—	—	44.4	10.39
14.42	—	0.1 N	—	61.6	14.37
14.42	—	0.4 N	—	61.6	14.37
14.42	—	0.6 N	—	62.0	14.51
14.42	—	—	0.1 N	61.8	14.46
14.42	—	—	1.0 N	62.2	14.55

With hydrochloric or sulphuric acid, estimation of bismuth above p_H 1 was not possible as the bismuth chloride or sulphate hydrolysed. Nitric acid being an oxidising agent decomposed the excess reagent as the acidity of the solution was increased, specially when the solution was warmed before precipitation. As the acidity was decreased to p_H 1 or above 1, there was no decomposition of the excess reagent even on heating. At lower acidity the solution should contain about 2 g of ammonium nitrate to help the coagulation of the bismuth complex.

Estimation in Presence of other Ions

The same procedure as referred to above was followed and only in presence of cerous and ferrous ions the acidity of the solution was adjusted with hydrochloric acid while in all other cases it was adjusted with nitric acid and except oxalate in every other case the acidity was maintained at 0.1 N (see table 2); oxalate required a 0.2 N acidity to keep it in solution.

Table 2

Bi taken	Ions added		Wt. of ppt.	Bi found
mg		mg	mg	mg
10.94	Ni^{2+}	107.80	46.6	10.94
10.94	Co^{2+}	106.40	47.0	11.00
10.94	Mn^{2+}	203.00	46.8	10.95
10.94	Al^{3+}	162.00	47.0	11.00
10.94	Th^{4+}	238.00	47.0	11.00
10.94	Cr^{3+}	216.30	47.2	11.04
10.94	Ti^{4+}	229.20	47.2	11.04
10.94	UO_2^{2+}	217.80	47.2	11.04
10.94	R_2O_3	122.00	46.8	10.95
10.94	Be^{2+}	109.90	46.8	10.95
10.94	Zr^{4+}	94.60	46.8	10.95
14.42	Ce^{3+}	32.00	62.0	14.51
14.42	Fe^{2+}	308.00	61.4	14.37
24.03	Ca^{2+}	120.00	103.2	24.15
	Ba^{2+}	120.00		
	Mg^{2+}	120.00		
	Sr^{2+}	120.00		
24.03	SO_4^{2-}	500.00	103.4	24.16
14.42	Cl^-	300.00	61.4	14.37
14.42	$C_2O_4^{2-}$	280.00	61.6	14.37

Estimation in Presence of Tartrate or Citrate

Separation from Ce^{4+}, As^{3+}, MoO_4^{2-} and WO_4^{2-}

To the solution was added about 2 g of ammonium nitrate, 1—2 g of tartaric or citric acid and neutralised with ammonia using methyl red indicator. The solution was then acidified with nitric acid and diluted to a volume of 250 ml. The p_H of the solution was maintained between 1.5 and 2.5. The reagent solution was then added dropwise with stirring till the bismuth was completely precipitated and the precipitate was allowed to settle and filtered. As the bismuth complex was found to be soluble in a hot solution of citrate or tartrate it was washed first with cold water for a couple of times and then with hot water. It was afterwards dried and weighed (see table 3).

Table 3

Bi taken	Ions added		Wt. of ppt.	Bi found	p_H
mg		mg	mg	mg	
14.42	Ce^{4+}	80.0	60.6	14.18	2.5
14.42	..	80.0	61.4	14.37	2.42
14.42	MoO_4^{2-}	145.0	61.4	14.37	1.71
14.42	..	290.0	61.8	14.46	1.65
14.42	WO_4^{2-}	133.8	61.8	14.46	1.51
14.42	..	200.7	61.4	14.37	1.55
14.42	As^{3+}	15.00	61.4	14.37	1.77
14.42	..	75.00	62.8	14.69	1.83

Separation from Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Tl^{+}, Cd^{2+} and Pd^{2+}

In this procedure the interfering ions were first precipitated in presence of a tartrate or a citrate, at a p_H between 6 and 8, when bismuth remained in solution.

The solution was treated with 2 g of ammonium nitrate, 1—2 g of Rochelle salt and neutralised with ammonia to yellow colour of the methyl red; p_H of the solution was maintained between 6 and 8. This was then diluted, heated to boiling and to it was added the reagent solution till there was no further precipitation. The precipitate so obtained was filtered through S & S filter paper No. 589 and washed with hot water when Tl^{+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} were absent. But in their presence, the solution was cooled after precipitation and washed with cold water as their complexes were found to have high solubility in hot solutions. The filtrate and washings were mixed together, concentrated to a volume of 250 ml and bismuth was precipitated according to the procedure mentioned above (see table 4).

Table 4

Bi taken	Ions added		Wt. of ppt.	Bi found
mg		mg	mg	mg
19.22	Hg^{2+}	21.84	82.0	19.19
14.42	..	76.44	60.6	14.18
19.22	Pb^{2+}	20.48	81.6	19.09
14.42	..	153.45	61.2	14.32
19.22	Cu^{2+}	20.68	81.8	19.14
14.42	..	77.55	60.8	14.23
9.61	Pd^{2+}	8.20	41.4	9.69
19.22	Ag^{+}	20.00	81.4	19.05
14.42	..	75.00	60.8	14.23
19.22	Tl^{+}	20.71	82.8	19.37
14.42	..	57.40	62.2	14.55
19.22	Cd^{2+}	18.56	82.6	19.33
14.42	..	69.60	62.2	14.55

Summary

The estimation of bismuth by the reagent Bismuthiol II is studied critically. The effect of acidity, reagent concentration and interfering ions are given in detail. The maximum acidity that may be tolerated for the complete precipitation of bismuth is 0.3 N in nitric acid, 0.5 N in hydrochloric acid and 1N in sulphuric acid. Higher acidity than 0.1 N decomposes the reagent present in excess. In 0.1 N nitric acid bismuth has been separated from a number of ions like Al^{3+}, Cr^{3+}, Th^{4+}, rare earths, Zr^{4+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Be^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg, alkalis and alkaline earths, SO_4^{2-}, Cl^{-}, $C_2O_4^{2-}$ and from Fe^{2+} and Ce^{3+} in 0.1 N hydrochloric acid. In presence of a citrate or a tartrate it can be separated from As^{3+}, Ce^{4+}, MoO_4^{2-} and WO_4^{2-} at p_H 1.5 to 2.5. When Hg^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+} and Tl^{+} are present they are first precipitated by the reagent at p_H 6 to 8

in presence of a citrate or a tratrate and the bismuth is estimated gravimetrically in the acidified filtrate. Ions as F^- and PO_4^{3-} that form insoluble compounds with bismuth, Sb^{3+} and Sn^{2+} that form less soluble compounds with the reagent and Fe^{3+}, VO_3^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-} that act as oxidising agents, interfere.

References

[1] Busch, M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2510 (1894). — [2] Dubský, J. V., and A. Okáč: Chem. Obzor **9**, 171 (1934); Z. analyt. Chem. **96**, 267 (1934). — Dubský, J. V., A. Okáč, B. Okáč and J. Trtílek: Z. analyt. Chem. **98**, 184 (1934). — Dubský, J. V., A. Okáč and J. Trtílek: Chem. Obzor **9**, 173, 189 (1934); Mikrochemie **17**, 332 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **107**, 278 (1936). — Dubský, J. V., and J. Trtílek: Chem. Obzor **9**, 142, 203 (1934); Z. analyt. Chem. **96**, 412 (1934). — [3] Majumdar, A. K.: J. Indian chem. Soc. **19**, 396 (1942); **21**, 347 (1944). — [4] Miller, E. H., and F. van Dyke Cruser: J. Amer. chem. Soc. **27**, 116 (1905). — [5] Panchout, S., and Cl. Duval: Anal. chim. Acta **5**, 170 (1951). — [6] Šedivec, V.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 398 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 223 (1952/53).

A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung, Göttingen

Gewinnung von schwermetall- und siliciumfreier Flußsäure mit einer Polyäthylenapparatur

Von

Hermann Stegemann

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. Oktober 1956)

Sehr reine wäßrige Fluorwasserstoffsäure gewinnt man im allgemeinen durch Destillation in Platinapparaturen[3]. Der unbestrittenen Qualität des Destillats steht der hohe Preis der Apparatur gegenüber.

In den letzten Jahren befaßten wir uns mit der Mikrobestimmung von Silicium unter Zugabe von Flußsäure zur Depolymerisation gegebenenfalls vorhandener Polykieselsäuren[2]. Dazu benötigten wir eine Flußsäure, die frei von Silicium und aus anderen Gründen frei von Schwermetallen sein mußte und keinen Rückstand geben durfte.

Schon 1952 wurde von Coppola u. Hughes[1] eine Anordnung beschrieben, die als Gefäßmaterial Polyäthylen (PÄ) verwendet. Aber die Ausbeute an Destillat ist mäßig und die Säure ist zwar frei von Schwermetallen jedoch nicht frei von Silicium.

Zur Gewinnung reiner Flußsäure in einem Arbeitsgang benutzen wir seit längerer Zeit eine Apparatur, die vollkommen aus handelsüblichen

PÄ-Teilen besteht und eine Säure liefert, die mit Gruppenreagentien auf Schwermetalle keine Reaktion zeigt. Im einzelnen ergab die Analyse einer 50%igen Fluorwasserstoffsäure weniger als 1 μg Kupfer und weniger als 1 μg Eisen sowie weniger als 5 μg Silicium je ml Flußsäure. Diese Werte liegen an der Nachweisgrenze unserer Verfahren.

Der Aufbau der Anlage ist aus Abb. 1 zu erkennen. Aus einer Stahlflasche* wird durch einen PÄ-Schlauch gasförmiger Fluorwasserstoff zuerst in eine mit PÄ-Perlen,

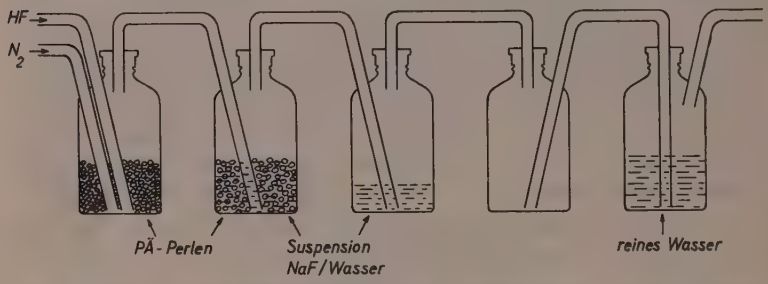


Abb. 1. Gewinnung von Fluorwasserstoffsäure, frei von Schwermetallen und Kieselsäure, in einer Polyäthylenapparatur

dann in eine mit wäßriger analysenreiner Natriumfluorid-Suspension (1 : 1) beschickte PÄ-Flasche eingeleitet. Die Suspension ist mit gleichen Teilen PÄ-Perlen (Hoechst) vermischt, um ein Verklumpen zu verhindern. Die erste Flasche trägt ein zweites Rohr, durch das man reinen Stickstoff als Trägergas einleiten kann. Die Natriumfluorid-Füllung der zweiten und dritten Flasche dient zur Bindung von Kieselfluorwasserstoffsäure, während die vierte als „Rückschlagventil" wirkt. In der letzten Flasche befindet sich silicium- und schwermetallfreies Wasser, in das der Fluorwasserstoff bis zur gewünschten Konzentration eingeleitet wird. Um den Fluorwasserstoff ganz auszunutzen, heizt man am Schluß der Operation die drei ersten in ein Wasserbad gestellten Flaschen auf etwa 60° C auf und leitet nur noch Stickstoff durch die Apparatur. Die letzte Flasche muß man gegebenenfalls kühlen.

Das Wasser zur Darstellung der Säure gewinnt man durch Destillation von Leitungswasser in einer Quarzapparatur, gefolgt von einer „Destillation" aus einer PÄ-Flasche nach Abb. 2. Auch hier wird reiner Stickstoff als Trägergas benutzt. Der Wasserdampf kondensiert in der Schlange und wird abgeblasen. Die Ausbeute an Wasser ist mäßig (100 ml/Std), weil man das uns verfügbare PÄ noch nicht auf mehr als etwa 98° C erhitzen konnte. Sobald Gefäße aus Normaldruck-PÄ in größerer Menge verfügbar sind, wird man ohne Schwierigkeiten die Temperatur des Glycerinbades auf 120° C und damit die Ausbeute an Wasser erheblich steigern können.

Ein kurzer Hinweis auf den Zusammenbau der eingangs erwähnten Apparatur mag im Hinblick auf das relativ neuartige Material gestattet sein. Als PÄ-Flaschen

* Wir danken den Bayerwerken, Leverkusen, auch an dieser Stelle für die kostenlose Lieferung von Stahlflaschen mit Fluorwasserstoff. Folgendes mag von Interesse sein: Eine etwa 2 Jahre bei uns aufbewahrte Flasche enthielt neben Fluorwasserstoff eine gut nachweisbare Menge Schwefelwasserstoff, der sich nach Mitteilung des Werkes aus Schwefeldioxyd (Beimengung von der Herstellung her) unter der reduzierenden Wirkung von Eisenfluorid gebildet haben könnte.

eignen sich besonders 500 ml fassende Flüssigkeitsflaschen mit einem aufschraubbaren Spritzaufsatz*. Für das zweite Einleitungsrohr bohrt man mit einem Korkbohrer, dessen Durchmesser rund 20% kleiner sein soll als der äußere Durchmesser des Rohres, ein Loch in die Flaschenschulter. Dort ist die Wandstärke genügend groß, um beim Einführen des Rohres gleich einen gasdichten Verschluß zu liefern. Bei einiger Geschicklichkeit gelingt es auch, statt durch die Schulter durch den Schraubverschluß 1 oder 2 zusätzliche Rohre zu führen. Man zieht ein passendes

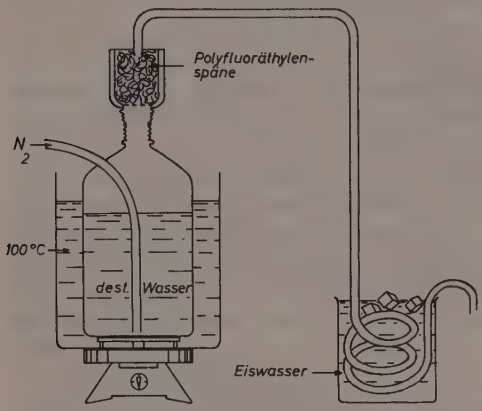


Abb. 2
Gewinnung von Wasser, frei von Schwermetallen und Kieselsäure

Abb. 3
PÄ-Schraubverschluß

starkwandiges PÄ-Rohr** ganz leicht konisch aus und preßt es durch die Bohrung (vergleiche Abb. 3). Die Flaschen können dann um ihre senkrechte Achse gedreht werden, ohne daß die Gefahr eines Lecks zwischen Einleitungsrohr und Verschluß durch übermäßige mechanische Beanspruchung besteht. Sollte ausnahmsweise ein Leck auftreten, dann verbläst man mit einem heißen Stickstoffstrom (Lötkolben für Kunststoffverarbeitung) oder tropft notfalls etwas brennendes PÄ von einem PÄ-Stab auf die undichte Stelle. Das Biegen der Rohre geschieht in 80—90° C heißem Wasser mit nachfolgendem Abschrecken in kaltem Wasser. — Der Preis der beschriebenen Anlage beträgt etwa 1 Hundertstel der Kosten für eine Platinapparatur und dürfte für den genannten Zweck dasselbe leisten.

Herrn Professor Dr. K. Thomas danke ich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit, den Herren Hoffmann, Schwarz und Weickhardt für ihre geschickte technische Hilfe.

Literatur

[1] Coppola, P. P., u. R. C. Hughes: Analyt. Chemistry **24**, 768 (1952). — [2] Stegemann, H., u. J. Fitzek: Beiträge zur Silikoseforsch. Heft 31 (1954). — [3] Wartenberg, H. v., in G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie S. 123 (1954).

Dr. H. Stegemann, Göttingen, Bunsenstraße 10

* Hersteller: Kautex-Werke, Hangelar über Siegburg.

** Hersteller: Norvin Kunststoff-Verarbeitung GmbH Heilsbronn-Petersaurach, z. B. Rohr von 4 mm Innen-, 6 mm Außendurchmesser; oder Rohr von 5 mm Innen-, 8,5 mm Außendurchmesser.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die thermogravimetrischen Pyrolysekurven der Tetraphenyloborate der Alkalimetalle und des Ammoniums hat W. W. WENDLANDT[1] aufgenommen. Danach beginnen unter den gewählten Bedingungen (100—150 mg Einwaage, Temperatursteigerung 4,5° C/min) die Tetraphenyloborate von K, Rb und Cs im Temperaturbereich von 210—265° C zu zerfallen und zwar besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Ionenradius des Alkalimetalls und der Zerfallstemperatur. Die organische Substanz wird oberhalb der angegebenen Temperaturen durch den Luftsauerstoff wegoxydiert und so hinterbleiben die Metaborate MBO_2 als Rückstände, die für K, Rb und Cs bis 715°, 730° bzw. 825° C gewichtskonstant bleiben. Ammoniumtetraphenyloborat beginnt bei 130° C zu sublimieren. Nach Verflüchtigung von etwa $^2/_3$ der Probe zerfällt der Rest in B_2O_3. Eine Nebeneinanderbestimmung von Kalium und Ammonium auf Grund der Unterschiede in der thermischen Beständigkeit der Tetraphenyloborate gelingt nicht, da im Gemisch beide gleichzeitig zerfallen. A. KURTENACKER

Flammenphotometrische Bestimmung der Alkalimetalle. E. PUNGOR und E. É. ZAPP[2] beschreiben Versuche zur *Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium* nebeneinander und neben viel Calcium, wie dies in Lösungen nach dem Aufschluß nach LAWRENCE-SMITH vorkommt. Als Meßgerät diente ein Beckman DU-Spektrophotometer, gemessen wurden die Intensitäten der Linien Li 670,78, Na 589,00 und 589,59, K 766,49 und 769,90 mμ. Nach Feststellung des günstigsten Wasserstoff- und Sauerstoffdruckes für die Flamme ergab sich, daß die Emissionen der drei Alkalimetalle aufeinander von sehr geringem Einfluß sind, jedoch die Messung von wenig Natrium neben großer Kaliumkonzentration nicht befriedigend ausführbar ist. Eine Calciumkonzentration von 10^{-3} Iongewicht je Liter ist auf die drei leichten Alkalimetalle ohne Einfluß, bei 10^{-1} Iongewicht je Liter Calciumkonzentration wird Lithium stark, Natrium weniger und Kalium noch weniger gestört. Die störende Calcium-Emission ist übrigens vollkommen additiv. Die Bestimmung der Alkalimetalle kann daher so ausgeführt werden, daß bei der für das Alkalimetall charakteristischen Wellenlänge die Emission gemessen wird, dann bei derselben Wellenlänge die Emission einer konzentrierteren Calciumlösung, schließlich die Emission dieser Lösung und der Versuchslösung bei einer Wellenlänge, bei der die Emission des Calciums bedeutend, die der Alkalimetalle zu vernachlässigen ist. Zur Herstellung und zum Aufbewahren von Lösungen zur Natriumbestimmung sind natriumfreie Gläser erforderlich. J. PLANK

Elektrochromatographische Trennung von Alkali- und Erdalkalisalzen. H. SEILER, K. ARTZ und H. ERLENMEYER[3] nehmen die elektrochromatographische Trennung von Alkali- und Erdalkalisalzen in Verbesserung einer früher beschrie-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1001—1002 (1956). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA).

[2] Magyar Kémiai Fólyoirat **61**, 421—427 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus. fass.) Univ. Budapest.

[3] Helv. chim. Acta **39**, 783—786 (1956). Univ. Basel (Schweiz).

benen chromatographischen Methode[1, 2] nach folgender *Arbeitsvorschrift* vor: Der 22 × 37 cm große Papierbogen (Whatman Nr. 1) wird zunächst zur Befreiung von Ca- und Na-Spuren 3 Tage absteigend mit n-Butanol-Wasser-Eisessig (5:5:2) gewaschen, 2 Std bei 60° C getrocknet, mit 1 n Ammoniumacetatlösung getränkt und sofort wieder getrocknet. Nach punktförmigem Auftragen von 5 μl Salzlösung wird eingespannt im geschlossenen Trog 13 Std bei 20—22° C aufsteigend mit Äthanol-8 n Essigsäure-1 n Ammoniumacetatlösung (8:1:1) chromatographiert, dann 2 Std senkrecht zur Laufrichtung mit 600 V elektrolysiert (7—3 mA), anschließend noch 2 Std ohne Strom chromatographiert. Man trocknet dann 2 Std bei 60° C. Die kathodische Hälfte des Bogens wird zur Entfernung des Ammoniumacetats zusätzlich 15 Std bei 100—120° C belassen. — Der Kationnachweis erfolgt durch Besprühen mit 0,1 m wäßriger Violursäurelösung[2]. Auf dem 30 min bei 60° C getrockneten Papier können dann die R_f-Werte der Kationen im ultravioletten oder im durchscheinenden Licht ermittelt werden. Zum Anionnachweis wird bei R_f 0,3 und 0,6 durchgeschnitten. Phosphat als Anion mit $R_f < 0{,}3$ wird durch Besprühen mit einer Lösung aus 5 ml 60%iger Überchlorsäure, 10 ml 1 n Salzsäure, 25 ml 4%iger Ammoniummolybdatlösung und 60 ml Wasser nachgewiesen. Chlorid und Bromid mit R_f-Werten zwischen 0,3 und 0,6 werden mit 0,1 n Silbernitratlösung und Fluorescein, Jodid und Rhodanid (R_f über 0,6) mit 3%iger Wasserstoffperoxydlösung bzw. 2 n Eisenchloridlösung erfaßt. Folgende R_f-Werte (in Klammer) werden ermittelt: Ba (0,16), K (0,18), Sr (0,27), Na (0,33), Ca (0,42), Mg (0,58) und Li (0,59), Be (0,79), Phosphat-Ion (0,18), Chlorid (0,40), Bromid (0,51), Jodid 0,(69) und Rhodanid (0,71). Nachweisbar sind noch 10 μg Li, 15 μg Be und Mg, 25 μg Ca und 50 μg Na, K, Sr und Ba. K. Cruse

Kalium. H. Flaschka und F. Sadek[3] beschreiben die *Bestimmung von Kalium nach Fällung als Tetraphenyloborat durch Ionenaustausch.* Hierzu wird gefälltes Kaliumtetraphenyloborat in wäßrig-acetonischer Lösung mit einem Kationenaustauscher in der H-Form behandelt und die freigesetzte Tetraphenyloborsäure titriert. — Der *Kationenaustauscher* (0,2—0,5 mm) wird in einer Schicht von 7 cm Höhe und 0,5 cm^2 Querschnitt angewendet und in üblicher Weise in die H-Form gebracht. — Die *Fällungslösung* wird aus 1,2 g Natriumtetraphenyloborat (p.a.) und 100 ml Wasser bereitet. Man schüttelt sie mit 0,5 g alkalifreiem Aluminiumoxyd und filtriert blank. — *Bestimmung.* Das aus 10 mg Kalium gefällte Kaliumtetraphenyloborat wird durch ein Porzellanfilter abfiltriert und mehrmals mit je 3 ml Waschlösung gewaschen. Diese wird durch 10fache Verdünnung der Fällungslösung bereitet. Danach wäscht man zweimal mit je 1 ml Wasser. Der Niederschlag wird in säurefreiem Aceton gelöst und diese Lösung in das Fällungsgefäß gebracht. Man verdünnt mit dem gleichen Raumteil Wasser. Sollte sich die Lösung trüben, muß Aceton zugefügt werden, bis sie wieder klar ist. Nun wird die Lösung auf die Säule gebracht und das Gefäß mit Aceton-Wassergemisch gespült. Die Säule wird etwa 5mal mit je 5 ml Wasser bis zur neutralen Reaktion des Durchlaufs gewaschen. Dieser wird *sofort* mit 0,01 n Natronlauge titriert, bis der Indicator Methylrot-Methylenblau (je 0,1%ige alkoholische Lösungen unmittelbar vor Gebrauch zu gleichen Teilen mischen) konstant zu einer deutlich grünen Farbe umgeschlagen ist. Der Kaliumgehalt der Probe errechnet sich zu $39{,}096 \cdot V \cdot n$ mg, worin V die verbrauchte Natronlauge in Milliliter und n ihre Normalität bedeuten. Die Ergebnisse sind gut. Ammonium, Rubidium und Caesium stören. R. Klement

[1] Erlenmeyer, H., H. v. Hahn und E. Sorkin, Helv. chim. Acta **34**, 1419 (1951) vgl. diese Z. **137**, 123 (1952/53).

[2] Seiler, H., E. Sorkin und H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta **35**, 120 (1952); vgl. diese Z. **137**, 124 (1952/53).

[3] Chemist-Analyst **45**, 20—21 (1956). National Res. Council, Dokki-Kairo (Ägypt.).

C. TENDILLE[1] macht folgende Angaben über die *Bestimmung des Kaliums nach der von* P. RAFF und W. BROTZ[2] beschriebenen Methode durch Fällung mit Natriumtetraphenyloborat. Der Niederschlag muß 1 min nach der Fällung filtriert werden, da sich sonst das überschüssige Reagens langsam zersetzt. Die Kaliumkonzentration darf nicht unter 20 μg K_2O/ml liegen. Calcium stört nicht. — Bei Gegenwart von Ammoniak können K- und NH_4-Salze gemeinsam gefällt, getrocknet und gewogen werden. Dann wird der Niederschlag in Aceton gelöst, die Lösung mit 20 ml 2%iger Natronlauge versetzt, auf dem Wasserbad eingedampft und das Ammoniak vertrieben. Im Rückstand wird dann Kalium als Tetraphenyloborat gefällt und gewogen. Aus der Differenz der beiden Auswaagen ergibt sich der Gehalt an NH_3. G. DENK

A. HEYROVSKÝ[3] beschreibt eine *polarographische Bestimmungsmethode von Kalium*, die auf der Fällung als Kaliumtetraphenyloborat beruht. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen zu Kaliumborat verglüht, das in üblicher Weise polarographiert wird[4]. Störende Ionen werden in bekannter Art, z. B. mit Komplexon maskiert. Das Verfahren ist ohne Abänderung anwendbar zur Kaliumbestimmung in Mineralwässern (0,5—2 ml Probe), Chemikalien, Injektionslösungen (Calcium gluconicium, Vitamin C). Biologisches Material (Plasma, hämolysiertes Blut, Urin) wird zunächst verascht, eiweißfreies Material kann auch unmittelbar verarbeitet werden. — *Ausführung.* 2—5 ml der zu prüfenden Lösung mit einem Gehalt von 10—150 μg K werden bei p_H 4—6 oder auch in 0,1 n salzsaurer Lösung tropfenweise mit einem Überschuß der 0,5%igen wäßrigen Kalignostlösung gefällt, die man zunächst nach Zugabe eines Tropfens 0,1 n $AlCl_3$-Lösung klar filtriert hat. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit gesättigter Kaliumtetraphenyloboratlösung löst man den Niederschlag in Aceton, verdampft das Lösungsmittel im Platintiegel und glüht vorsichtig. Etwa verbliebene Kohlereste beseitigt man durch Auftropfen von Salzsäure und neuerliches Glühen. Der Rückstand wird in wenig heißem Wasser gelöst und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. 4 ml der Lösung versetzt man mit 1 ml 0,5 n Lösung von Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxyd als Grundelektrolyt und polarographiert ($t = 3{,}0$ sec, $m = 2{,}11$ mg Hg/sec, $h = 64{,}5$ cm). A. KURTENACKER

Selektive Bestimmungsmethoden von Silber und Quecksilber mit Mercaptobenzthiazol in Gegenwart von Komplexon III beschreiben M. MALÍNEK und B. ŘEHÁK[5]. Die Metalle fallen in alkalischem Medium als gut definierte Verbindungen von den Zusammensetzungen $Ag(C_6H_4NCS_2)$ (Mol.-Gew. 274,1) bzw. $Hg(C_6H_4NCS_2)_2$ (532,5). Fremdmetalle (Pb, Cu, Tl, Cd, Bi, Sn, Sb, Fe, Mn, Zn, Ni) stören nicht, auch Überschüsse an Komplexon oder Tartrat (das letzte dient zur Maskierung von Beryllium und von 4wertigen Kationen) beeinträchtigen die Bestimmungen nicht. Für Silber ist insbesondere die Möglichkeit der Bestimmung neben sehr großen Überschüssen an Blei von Bedeutung. — *Ausführung.* Man versetzt die 10 bis 100 mg Ag^+ oder Hg^{2+} enthaltende Lösung mit der ausreichenden Menge Komplexon III (wenn notwendig, auch mit Weinsäure), 1—3 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion von Phenolphthalein.

[1] Ann. agronom., Sér. A, **6**, 1055—1058 (1955). Station centr. d'Agronomie, Versailles (Frankreich).

[2] Diese Z. **133**, 241 (1951).

[3] Chem. Listy **50**, 69—72 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1150—1154 (1956). Interne Klinik, Univ. Prag.

[4] Über eine direkte polarographische Bestimmungsmethode von Kaliumtetraphenyloborat vgl. diese Z. **153**, 194 (1956).

[5] Chem. Listy **50**, 157—159 (1956) [Tschechisch]. Hüttenlab. Akad. Wiss., Prag.

Die jetzt 100—200 ml betragende Lösung wird bei Silber bis zum beginnenden Sieden, bei Quecksilber höchstens auf 90° C erhitzt und dann mit einem kleinen Überschuß an Reagens (5%ige Lösung von gereinigtem Mercaptobenzthiazol in 0,5 n NH_4OH-Lösung) gefällt. Der gelbe Niederschlag wird sofort in einen Jenaer Filtertiegel (G 3) filtriert, mit ungefähr 0,1 n NH_4OH-Lösung gewaschen, bei 110° C getrocknet (bei Hg soll die Trockendauer wegen Zersetzungsgefahr ½ Std nicht überschreiten) und gewogen. Die erhaltenen Werte sind auch in Gegenwart von Überschüssen an Fremdmetallen auf wenige Zehntel Absolutprozente genau.

A. Kurtenacker

Silber, Jodid. J. Bognár und L. Nagy[1] berichten über die Titration von Silber- bzw. Jodid-Ionen mit *reversibler Redox-Adsorptionsindication*, die auf der Beobachtung von J. Bognár und O. Jellinek[2] (vgl. das folgende Referat) beruht, daß der an den Oberflächen von Niederschlägen sich abspielende Redoxvorgang zur Endpunktsanzeige bei Titrationen verwendbar ist. Bei der Titration von Jodid mit Silbernitrat in essigsaurer Lösung kann Patentblau V (Azurblau S, Gurr) als reversibler Redox-Adsorptionsindicator verwendet werden, doch ist der Farbumschlag von Gelb nach Grün schon in 0,1 n Lösung nicht scharf. Wird jedoch die Titration in Gegenwart geringer Mengen Jod ausgeführt, so ist der Farbumschlag infolge Rechtsverlegung der Gleichgewichte $J_2 \rightleftharpoons J^+ + J^-$ und $J^+ + H_2O \rightleftharpoons JOH + H^+$ an der Oberfläche des Niederschlags, scharf. Es ist zu bemerken, daß weder Jod noch Jod(I)-hydroxyd den Farbstoff in Lösung zu oxydieren vermögen. Bei der Titration von Jodid mit Silbernitrat genügt 1 Tropfen 0,1 n Kaliumjodatlösung, bei der Titration von Silber mit Kaliumjodid 1 Tropfen alkoholischer 0,1 n Jodlösung um einen scharfen Farbumschlag zu erhalten. Der Säuregehalt der Lösung ist nicht von Belang, die Ergebnisse sind bei einer Schwefelsäure-Konzentration von 0,01—8 n den potentiometrischen gleich. Große Mengen von Fremdsalzen, außer Chlorid und Bromid, stören nicht, ebenso wenig stören Überchlorsäure, Salpeter- oder Phosphorsäure.

J. Bognár und O. Jellinek[2] beobachteten, daß in einer mit Diphenylamin-indicator versetzten, verdünnten Jodlösung nach Zugabe von einigen Tropfen Silbernitratlösung sofort die blaue Farbe des Indicators erscheint. Beim Titrieren ist jedoch der Endpunkt unscharf. Bessere Ergebnisse als Diphenylamin und einige seiner Derivate liefern Triacylmethanderivate, von denen *Xylenblau VS* (Bayer) genauer untersucht wurde. Es wurde der Mechanismus der Indication studiert und festgestellt, daß der Farbwechsel durch Adsorptionsvorgänge bedingt ist und das Verhalten den Redox-Adsorptionsindicatoren entspricht. In diesem Fall ist das Verhalten mit der Hydrolyse und Autoxydation des Jods erklärlich. Infolge Hydrolyse des Jods wird positives Jod-Ion bzw. Jod(I)-hydroxyd gebildet, welches in bimolekularer Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit in Jodat übergeht. Erhöhung der Säurekonzentration und Silber-Ionen beschleunigen die Umwandlung. In schwach saurer Lösung wirkt Xylenblau als Adsorptionsindicator bei der Titration von Jodid oder Rhodanid, indem die gelbe „saure Form" des Indicators beim Endpunkt in die blaue „alkalische Form" umschlägt, als Folge der sprunghaften Änderung der Adsorptionsverhältnisse der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen im Äquivalenzpunkte. Wird aber der schwach oder stark sauren Lösung vor der Titration mit Silbernitrat eine Spur von Jod zugesetzt, so schlägt die Farbe im Endpunkt in Rot um. Dieser Oxydationsvorgang spielt sich an der Oberfläche des Niederschlags ab und ist zweifellos den gebildeten Jodkationen zuzuschreiben. Um den Mehrverbrauch von Silbernitrat zu vermeiden, wird bei der Titration von Jodid 1 Tropfen 0,1 n Kaliumjodat und als Indicator 0,2—0,3 ml 0,1%ige Xylen-

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 43—45 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ., Miskolc (Ungarn).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 410—416 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.)

blaulösung zugegeben. Die Titration wird, um kräftig schütteln zu können, im Jodzahlkolben ausgeführt. Knapp vor dem Endpunkt coaguliert der Niederschlag und im Äquivalenzpunkt wird der gelbe Niederschlag rot. Diese Bestimmungsart hat den Vorteil, daß starke Säuren auch in bedeutender Konzentration nicht stören, ebenso ist die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Fremdsalzen wirkungslos. Der Endpunkt ist auch bei der Titration von 1000 ml 0,0005 n Kaliumjodidlösung auf 1 Tropfen Maßlösung scharf. Die Titration von Silber-Ionen mit einer Jodidmaßlösung wird in gleicher Weise ausgeführt, nur wird statt Jodat, 1 Tropfen einer 0,1 n alkoholischen Jodlösung zugesetzt. Auch bei dieser Titration sind Art und Menge der Säuren und Fremdsalze belanglos. J. Plank

Abtrennung von radioaktivem Silber 110 von dem im Reaktor bestrahlten Palladium. F. Sicilio, M. D. Peterson und G. G. Rudolph[1] geben eine neue Methode zur Abtrennung von Silber-110 von mit Neutronen bestrahltem Palladium. Dazu löst man 1 g Palladiumfolie, welche nach der Bestrahlung im Reaktor zur Abklingung der Pd-109-Aktivität 4 Tage gelagert hat, in 8 ml Königswasser, fügt eine Lösung von 20 mg Ag in 10 ml konz. Salzsäure hinzu und fällt AgCl durch Verdünnen auf 2 Liter mit destilliertem Wasser. Nach 12stündigem Stehen wird filtriert und mit verd. Salpetersäure gewaschen. Man löst den Niederschlag in 3 ml konz. Ammoniak, fügt 2 Tr. Salzsäure zu und macht 6 m an Salpetersäure. Wird als Endprodukt $AgNO_3$ gewünscht, so wird nach der Filtration erneut in Ammoniak gelöst, 1 ml verdünnte Natronlauge zugefügt, 10 min gekocht, das entstandene Silberoxyd abfiltriert und nach dem Waschen in Salpetersäure gelöst. Die Ausbeute bei diesem Trennverfahren beträgt über 90%, wobei das Endprodukt weniger als 1 μg Palladium enthält. Für die Gewinnung größerer Aktivitäten wird eine Glasapparatur beschrieben, welche die Ausführung der geschilderten Manipulationen hinter einer Abschirmung ermöglicht. H. Münzel

Beryllium. R. K. Dutta und A. K. Sen Gupta[2] beschreiben eine gravimetrische Bestimmungsmethode, die auf der quantitativen Fällung des Berylliums als $BaBeF_4$ beruht. Hält man den p_H-Wert der Lösung auf 4 und fügt der Lösung Borsäure zu, so werden die Ausfällung von Bariumfluorid und der Angriff der Flußsäure auf das Glas verhindert. Es stören alle Anionen, die bei p_H 4 unlösliche Bariumsalze bilden, und alle Kationen, deren Fluoride unlöslich sind. Kalium kann die Mitfällung von KBF_4 veranlassen. Die maximalen Relationsfehler der Bestimmung liegen bei etwa $\pm$ 0,6%. — *Ausführung.* Die 7—22 mg Beryllium als Nitrat enthaltende Lösung wird in einem 400 ml-Becherglas mit 5 Tropfen „Wesselows" Indicator und 50 ml 2,5%iger Natriumfluoridlösung versetzt. Nach dem Verdünnen auf 300 ml gibt man 4 g Borsäure zu, löst unter Rühren, bringt durch Zufügen von Salzsäure auf p_H 4 (Farbumschlag des Indicators von Grün nach Violett), versetzt tropfenweise unter Rühren mit 15 ml heißer Bariumchloridlösung, läßt 1 Std auf dem heißen Wasserbad stehen, filtriert, wäscht zunächst mit heißem Wasser, bis das Filtrat chloridfrei ist, dann 2mal mit Alkohol, trocknet 1 Std lang bei 110—120° C und wägt. K. Brodersen

Ein papierchromatographisches Verfahren zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Beryllium, Uran und Titan wird von J. Michal[3] beschrieben. Man arbeitet in üblicher Art auf- oder absteigend auf Whatman Nr. 1-Papier mit je 0,01 ml Probelösung. Als Lösungsmittel eignet sich nach den durchgeführten

[1] Analyt. Chemistry **28**, 365—366 (1956). Univ. und Thayer Veterans Admin. Hosp., Nashville, Tenn. (USA).

[2] J. Indian chem. Soc. **33**, 146—148 (1956). Univ. Coll. Sci., Calcutta (Indien).

[3] Chem. Listy **50**, 542—546 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1295—1299 (1956). Inst. f. Erzforschung, Prag.

Versuchen am besten das Gemisch Isopropanol-Acetylaceton-konz. Salzsäure (6:2:2), mit welchem folgende R_f-Werte (in Klammern) erhalten werden: Aufsteigend Be (0,60), U (0,83), Ti (1,00); absteigend Be (0,48), U (0,77), Ti (0,97). Die R_f-Werte sind in weiten Grenzen (1:500) vom Mengenverhältnis der Metalle unabhängig. Nach dem Trocknen der Chromatogramme besprüht man mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Quercetin, wodurch sich der Titanfleck intensiv braun färbt, der Berylliumfleck im UV-Licht intensiv gelb fluoresciert[1]. Zur Sichtbarmachung des Uranfleckes besprüht man mit 2%iger Kaliumcyanoferrat(II)-lösung (Braunfärbung). Für die quantitative Bestimmung werden die Flecke planimetriert. Die Eichkurven sind Gerade. Die Fehler der Bestimmung sind für Be und U nicht größer als 10%, für Ti, das sich mit der Lösungsmittelfront bewegt, sind die Ergebnisse ungenauer. — Bei Gegenwart von Fremdelementen verdünnt man die zu untersuchende Lösung auf 110—150 ml, gibt eine ausreichende Menge 5%iger KomplexonIII-lösung zu und fällt Be, U und Ti (Fe, Al, Sn^{IV}, Sb) bei Raumtemperatur mit Ammoniak. Der Niederschlag wird mit 3%iger Ammoniaklösung gewaschen und dann in möglichst wenig Salzsäure gelöst. 0,01 ml der Lösung dient zur Chromatographie. Sn^{IV}, Sb sowie kleine Mengen Fe und Al stören die Bestimmung von Be, U und Ti nicht. Größere Mengen Fe und Al müssen abgetrennt werden. A. KURTENACKER

Zur Trennung des Calciums und Aluminiums von Eisen durch Ionenaustausch werden nach O. SAMUELSON und B. SJÖBERG[2] in der ersten Stufe Eisen und Aluminium von einem Anionenaustauscher in der Citratform aufgenommen, während Calcium in den Durchlauf geht. Danach wird Aluminium mit konz. Salzsäure eluiert und anschließend das Eisen durch n Salzsäure abgelöst. Das Verfahren wird für *Kalkanalysen* verwendet. — *Vorschrift.* Dowex 2 wird in der Säule (Abb. 1) mit 300 ml m Citronensäure behandelt und mit 200 ml Wasser gewaschen. Die Analysenlösung wird durch Trichter *A* und Rohr *B* geführt. Man wäscht mit etwa 300 ml Wasser, bis kein Calcium mehr im Durchlauf erscheint (2 ml/min). Nun wird aus Trichter *C* konz. Salzsäure von unten durch das Austauscherbett nach Trichter *A* gedrückt. Hierbei werden Eisen und Aluminium größtenteils abgelöst. Man bringt nun 75 ml konz. Salzsäure in Trichter *A*, vermischt dessen Inhalt gut und läßt die Lösung wieder durch das Rohr *B* ausfließen. Eisen wird wieder vom Austauscher gebunden, und Aluminium gelangt in den Durchlauf. Die Säule wird mit konz. Salzsäure gespült, bis das Aluminium quantitativ entfernt ist, wozu etwa 75 ml ausreichen. Eisen kann durch Waschen mit Wasser und m Salzsäure eluiert werden. In den erhaltenen Lösungen des Calciums und Aluminiums muß die Citronensäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden, dann kann die Bestimmung in üblicher Weise erfolgen. Bei der Analyse von Kalk werden 2—3 g mit 15 ml

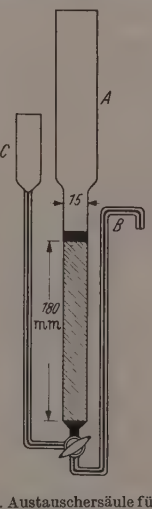


Abb. 1. Austauschersäule für die Trennung des Calciums und Aluminiums von Eisen nach SAMUELSON u. SJÖBERG

[1] Vgl. J. MICHAL, Chem. Listy **50**, 77 (1956); vgl. diese Z. **154**, 131 (1957).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 121—125 (1956). Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg (Schweden).

Wasser verrührt. Nach Zusatz von 20 ml konz. Salzsäure wird die Lösung zur Trockene verdampft. Nach dem Erhitzen des Rückstandes auf 185° C während 1 Std löst man ihn in Salzsäure und filtriert die Kieselsäure ab. Filtrat und Waschwasser werden wieder eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser und 5 ml 1 m Salzsäure aufgenommen und die Lösung auf 250 ml verdünnt. 20 ml werden für eine Bestimmung verwendet. — Die Ergebnisse sind gut, die Fehler liegen bei etwa 0,5%. Das Verfahren kann sinngemäß auch für andere Aufgaben verwendet werden, z. B. für die Bestimmung des Aluminiums in Quarz, für die Bestimmung von Aluminium, Calcium, Magnesium und Mangan neben Eisen. Mangan und Magnesium gehen mit dem Calcium. Eine Trennung von Calcium (Magnesium und Mangan) von Aluminium und von Eisen braucht etwa 4 Std. R. Klement

Indium. *Zum Nachweis geringer Mengen* reduziert J. Barlot[1] mit Zink zum Metall, welches sich in Form von Dendriten ausscheidet. Die Reduktion ist eine so charakteristische Erscheinung, daß sie mit zur Erkennung des Indiums dienen kann. Nur Blei und Zinn bilden ähnliche Kristalle, die aber mit etwas Übung vom Indium unterschieden werden können. Außerdem kann das Metall mit Salpetersäure gelöst und in der Lösung mit Jodid auf Blei geprüft werden; Zinn scheidet sich dabei als Zinnsäure ab. — Auch die Fällung als Rubidium- oder Cäsiumhexachloroindat, die die Erfassung von 0,0002—0,0001 mg gestattet, ist zum Nachweis geeignet. Die Kristalle bilden sich, wenn in eine salzsaure Indiumchloridlösung ein Kristall von RbCl oder CsCl gegeben wird. Zn, Al und Ga stören nicht. G. Denk

L. Treindl[2] berichtet über die polarographische und oscillopolarographische *Bestimmung des Indiums in metallischem Cadmium und in dessen Salzen sowie über die Bestimmung von Indium und Cadmium in Zink.* In Jodidlösung bildet Cd einen Jodokomplex, dessen Halbstufenpotential mit zunehmender Jodidkonzentration zu negativeren Potentialen verschoben wird. Da sich das Indiumpotential in 0,5 n—5 n KJ-Lösungen nicht ändert, kommt es bei höheren Jodidkonzentrationen zur Trennung der In- und Cd-Stufen. Bei etwa gleichen Mengen In und Cd genügt 0,5 m NaJ-Lösung als Grundelektrolyt. In 3 m NaJ-Lösung kann man Indium neben der 10000fachen Menge Cd bestimmen. — Polarometrische (amperometrische) und oscillographische Titrationen von Indium neben Cadmium können auf die großen Unterschiede in der Beständigkeit der Komplexe der beiden Metalle mit Äthylendiamintetraacetat (KomplexonIII) gegründet werden. Bei p_H 2 hat der Indiumkomplex die Konstante p_K 24,95, der Cd-Komplex p_K 16,46. Man titriert polarometrisch oder oscillographisch bei p_H 2—3 unter Kühlung auf 4° C mit 0,01 m—0,1 m Komplexonlösung und erreicht bei Indiumkonzentrationen über $6 \cdot 10^{-3}$ m Genauigkeiten von $\pm$ 1 bis 2%. Bei der oscillographischen Titration dient 3 m—5 m Jodidlösung als Grundelektrolyt. Hier ist In noch neben der 10000fachen Menge Cd zu bestimmen. Dabei stört auch ein großer Überschuß an Zink nicht. Der Elektrolyt wird während der Titration durchgemischt, indem man Stickstoff durchleitet. [Mit 1 m $(NH_4)_2SO_4$ als Grundelektrolyt gelingt die Indiumbestimmung nur neben etwa der gleichen Menge Cd.]

J. Doležal, Z. Šír und K. Janáček[3] beschreiben *komplexometrische Bestimmungsverfahren*, bei welchen unter Verwendung der Indicatoren Eriochromschwarz T oder Brenzcatechinviolett direkt oder indirekt titriert wird. Störende Metalle können mit Cyanid, Fluorid oder Triäthanolamin maskiert werden. Die Analysen-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 179—183. École Nat. Sup. Chim., Toulouse.

[2] Chem. Listy **50**, 534—538 (1956) [Slowakisch]. Akad. Wiss., Prag (ČSR).

[3] Chem. Listy **50**, 903—906 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1300—1304 (1956). Univ. Prag u. Forsch. Inst f. Pulvermetallurgie, Vestec b. Prag (ČSR).

fehler betragen bei Bestimmung von 1—25 mg In wenige Zehntel Prozente bis etwa 1%. — *Ausführung. Direkte Titration gegen Eriochromschwarz T.* Man verdünnt die schwach saure Indiumlösung nach Zusatz von 10 ml 0,2 m Äthylendiaminlösung auf 25 ml, setzt den Indicator in der üblichen Mischung mit NaCl zu und titriert mit 0,01 m oder 0,02 m KomplexonIII-lösung bis zur reinblauen Farbe ohne jeden Violettstich. Die Äthylendiamin-Konzentration darf nicht wesentlich über- oder unterschritten werden. Cu, Cd, Zn, Ni oder Co können mit Cyanid (1—5 ml 1 m Cyanidlösung), Al kann mit Triäthanolamin maskiert werden. — *Indirekte Titration mit Eriochromschwarz T als Indicator.* Man versetzt die schwach saure Indiumlösung mit einer bekannten überschüssigen Menge 0,01 m oder 0,05 m Komplexonlösung, gibt einen kleinen Überschuß an Ammoniakpuffer oder 10 ml 0,2 m Äthylendiaminlösung zu und titriert nach Zusatz des Indicators mit 0,01 m $MgSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag Blau-Rot zurück. Die Maskierung etwa anwesender Fremdmetalle erfolgt wie oben. Die Rücktitration kann auch mit $ZnSO_4$-Lösung, zweckmäßig in pyridinhaltiger Lösung erfolgen. Fremdmetalle werden in diesem Falle mit Ammoniumfluorid maskiert, Mg und die alkalischen Erden stören nicht. — *Titrationen mit Brenzcatechinviolett als Indicator.* Die Titration erfolgt bei größeren In-Mengen wie bei der direkten Bestimmung mit Eriochromschwarz T. Enthält die Lösung weniger als 10 mg In, so gibt man 2—5 ml eines Puffergemisches von 77 ml Pyridin und 63 ml Eisessig zu und titriert nach Zufügen von 5—10 Tr. 0,1%iger wäßriger Indicatorlösung bis zum Farbumschlag von Blau über Grün nach hellem Goldgelb. Man kann größere In-Mengen auch bestimmen, indem man einen Komplexonüberschuß zufügt, mit 2—5 ml Pyridin und Indicator versetzt und mit 0,05 m $CuSO_4$-Lösung bis zur Blaufärbung zurücktitriert. Al wird mit Fluorid maskiert. Cyanid kann nicht als Maskierungsmittel angewendet werden. — Das letztgenannte Verfahren der Rücktitration wurde mit Erfolg zur *In-Bestimmung in einer Ag-In-Legierung* angewendet.

J. Doležal[1] beschreibt *polarographische Bestimmungsmethoden von Indium und Cadmium in Äthylendiaminlösungen.* Indium gibt in 0,1 m Äthylendiaminlösung eine gut ausgebildete Stufe mit dem Halbstufenpotential —1,07 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Die Stufenhöhe ist eine lineare Funktion der Indiumkonzentration. Mit steigender Äthylendiaminkonzentration verschiebt sich das Halbstufenpotential zu negativeren Werten. Das Halbstufenpotential des Cadmiums ist in den Äthylendiaminlösungen um 100 mV positiver als das des Indiums, so daß die beiden Metalle in diesen Lösungen nicht nebeneinander bestimmt werden können. Gut getrennte Stufen (470 mV Unterschied) ergeben sich dagegen in Lösungen, die 1 m an Äthylendiamin und 1 m an KOH sind, oder in Lösungen, die 0,5 m Äthylendiamin und 0,5 m K_3PO_4 enthalten. Die Stufenhöhen sind auch hier linear abhängig von den Metallkonzentrationen. Diese Lösungen eignen sich daher sehr gut zur gleichzeitigen Bestimmung von Cadmium und Indium, auch zur Bestimmung von Cadmium neben hohen Indiumkonzentrationen. In den Lösungen von 0,5 m Äthylendiamin und 0,5 m K_3PO_4 können Indium (und Cd) auch neben der 50fachen Zinkmenge bestimmt werden und in Lösungen von 0,5 m Äthylendiamin, 0,5 m KCN und 0,5 m KOH stört auch die 500fache Menge Zink nicht. Durch diese hohen Zinkmengen wird aber die Indiumstufe beeinflußt, so daß man nach der Methode der Standardzusätze arbeiten muß. Bei der praktischen Anwendung des Verfahrens z. B. zur *Analyse von Lagermetallen* wird anwesendes Blei zunächst als Sulfat abgetrennt. In einer Tabelle in der Originalarbeit sind die Halbstufenpotentiale zahlreicher Kationen in den angegebenen Elektrolytlösungen zusammengestellt. A. Kurtenacker

[1] Chem. Listy **50**, 54—61 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

Die Bestimmung von Kohlenstoff-14-Dioxyd in Flüssigkeits-Scintillationszählern ist nur durch Anwendung extremer Bedingungen (z. B. hohem Druck oder sehr tiefer Temperaturen) möglich, da die Löslichkeit des CO_2 in den verwendbaren Lösungsmitteln sonst zu klein ist. J. M. Passmann, N. S. Radin und J. A. D. Cooper[1] überwinden diese Schwierigkeit auf eine sehr elegante Art, indem sie das CO_2 an eine in Toluol lösliche hochmolekulare quaternäre Ammoniumbase binden. Als Base benutzen sie p-(Di-isobutylkresoxyäthoxyäthyl)-dimethylbenzyl-ammoniumhydroxyd. Zur Messung verwenden sie ein handelsübliches Modell eines Flüssigkeitsscintillators mit Antikoinzidenzschaltung und 2 Impulshöhenkanälen und als Scintillator 2,5-Diphenyloxazol. Der Wirkungsgrad der Zählanordnung, welcher unabhängig von der CO_2-Menge ist, liegt je nach Basenkonzentration zwischen 33 und 67%. Die Nachweisgrenze, d. h., wenn die Aktivitätsrate des Präparates gleich der Nullrate wird, liegt bei einer spezifischen Aktivität von $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ μC/mg Kohlenstoff. Die Standardabweichung wurde zu 0,34% bestimmt. Das Verfahren ist auch zur Bestimmung anderer radioaktiver flüchtiger Säuren brauchbar (z. B. $H_2{}^{32}S$ oder $^{32}SO_2$). — *Ausführung.* Das CO_2 wird in einem Glaskolben durch Zugabe von Schwefelsäure frei gemacht und in einem zweiten damit verbundenem Kolben, in dem sich eine entsprechende Menge an Base befindet, absorbiert. Die Aufnahme des CO_2 in der Base ist nach 90 min vollständig, wobei es vorteilhaft ist, zu schütteln oder intensiv zu rühren. Anschließend wird die Lösung in den Scintillationszähler gegeben, mehrmals mit Toluol nachgespült, 5 ml einer 2,1%igen 2,5-Diphenyloxazollösung in Toluol zugegeben und mit Toluol auf insgesamt 35 ml aufgefüllt. Nach Abkühlung des Systems auf $+5°$ C erfolgt die Messung. — *Herstellung der Lösung der Base.* 252 g des Chlorides (Hyamin, Rohm & Haas, Philadelphia) werden in 750 ml absolutem Methanol gelöst, 9 ml Wasser und 63,3 g Silberoxyd zugegeben und nach 3tägigem Stehen im vollen Tageslicht filtriert. Das Filtrat ist für geringe CO_2-Mengen (bis 1 mMol) benutzbar; für größere Mengen ist es zweckmäßig, auf 50% einzuengen und wieder mit Toluol aufzufüllen, da größere Mengen an Methanol den Wirkungsgrad der Anordnung herabsetzen. H. Münzel

Eine volumetrische Methode der Cyanidbestimmung mit Nickelsulfatlösung und Murexid als Indicator beschreibt T. Mukoyama[2]. Die Methode gestattet Cyanidbestimmungen neben Halogeniden, CO_3^{2-}, CH_3COO^-, SCN^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, CrO_4^{2-} und $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Nur $[Fe(CN)_6]^{3-}$, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ag^+, Cu^{2+} und Ca^{2+} stören. Die Störung von Calcium kann durch Oxalatzusatz beseitigt werden. Man fügt in einem 300 ml-Becherglas zu der zu bestimmenden, etwa 0,3 g Alkalicyanid enthaltenden Lösung 8 ml 6 n Ammoniak, verdünnt auf 100 ml, gibt 0,03 bis 0,05 g Indicator (0,4 g Murexid und 100 g Kochsalz verrieben) zu und titriert sofort mit 0,1 n Nickelsulfatlösung bis zum Farbwechsel von Violett nach Rosa. Die Einstellung der Nickelsulfatlösung kann gravimetrisch mit Dimethylglyoxim, volumetrisch mit Komplexon III oder argentometrisch durch Vergleich des Verbrauchs an eingestellter 0,1 n Silbernitratlösung und an Nickelsulfatlösung für ein bestimmtes Volumen eingestellter Cyanidlösung erfolgen. Die Zugabe von zu viel Indicator erniedrigt die sonst sehr gute Genauigkeit der Bestimmung. K. Brodersen

Die Bestimmung kleiner Mengen Germanium nach Extraktion mit Methylisobutylketon aus 7,5 n salzsaurer Lösung wird von P. Senise und L. Sant' Agostino[3] direkt im Extraktionsmittel durchgeführt. Das extrahierte $GeCl_4$ reagiert

[1] Analyt. Chemistry 28, 484—486 (1956). Veterans Admin. Res. Hosp. und Northwestern Univ., Chicago. Ill. (USA).

[2] Jap. Analyst 5, 12—16 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Yamanashi Univ. (Japan).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1445—1455. Univ. São Paulo (Brasilien).

mit Ammoniummolybdat zu Germaniummolybdänsäure, die sich in der organischen Phase löst und nach Reduktion durch Ascorbinsäure eine sehr stabile blaue Lösung bildet, die colorimetrisch ausgewertet werden kann. Bis zu 5 μg Ge/ml ist das Beersche Gesetz erfüllt. Die günstigste Konzentration liegt zwischen 1 und 2,5 μg Ge/ml. Eine Reihe störender Ionen (Fe^{III}, Sb^{III}, Sn^{II}, große Mengen Zr und Vanadat) werden durch vorhergehende Extraktion der Kupferronate durch das gleiche Lösungmittel entfernt. Phosphat wird durch $ZrO(NO_3)_2$ ausgefällt, Arsenat zu Arsenit reduziert und Fluorid, das infolge Bildung von H_2SiF_6 stört, durch Zugabe von $AlCl_3$ komplex gebunden. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Germanium in Flugstaub und anderen komplexen Si-Materialien ohne vorhergehende Abtrennung des Si. — *Arbeitsweise.* Bei Anwesenheit von Phosphat versetzt man die leicht angesäuerte Lösung in einem Meßkolben für je 1 mg PO_4^{3-} tropfenweise mit 0,2 ml 2,5%iger $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung in Schwefelsäure (1 : 15), füllt bis zur Marke auf und läßt 5 min bei höchstens 70° C auf dem Wasserbad, dann 30 min bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf versetzt man einen aliquoten Teil der überstehenden Lösung mit 5—20 μg Ge (meist 1 ml) mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure, 0,1 ml frisch bereiteter, gesättigter wäßriger Kupferronlösung und 0,5 ml Methylisobutylketon. Etwa entstandene Emulsion zerstört man durch Zugabe von 1—2 Tropfen gesättigter $NaClO_4$-Lösung oder durch Zentrifugieren. Die Extraktion mit Isobutylketon wird noch 3mal wiederholt. Etwa anwesendes Arsenat reduziert man jetzt durch 5 min langes Erhitzen auf 80° C mit 0,1 ml gesättigter $NaHSO_3$-Lösung je ml Lösung und 1 Tropfen etwa 0,001 n Jod-Jodidlösung. Dann versetzt man mit 1,0 ml Methylisobutylketon und 2,0 ml konz. Salzsäure. Bei Gegenwart von Fluorid fügt man 0,1—0,2 ml gesätt. $AlCl_3$-Lösung und statt 2,0 ml nur 1,8 ml Salzsäure hinzu. Nach kräftigem Schütteln sammelt man die farblose organische Schicht und wiederholt die Extraktion noch 2mal mit je 0,7 ml Keton ohne weitere Säurezugabe. Die gesammelten organischen Extrakte werden nun mit 1,5 ml frisch bereiteter 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung geschüttelt und tropfenweise mit 0,5 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt. Nach Abtrennung der leicht gelb gefärbten Ketonphase in einen 10 ml-Meßkolben wiederholt man die Extraktion noch 2mal mit je 0,5 ml Keton ohne weitere Säurezugabe. Nun reduziert man in den gesammelten organischen Extrakten mit 2 ml einer 10%igen Lösung von Ascorbinsäure in Äthylenglykol, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf, erwärmt 5 min bei 60° C auf dem Wasserbad und mißt nach dem Abkühlen die Durchlässigkeit bei 785 mμ gegen eine in gleicher Weise durchgeführte Blindprobe. H. Pluskal

Die Störungen der jodometrischen Zinnbestimmung durch Molybdän hat R. A. G. de Carvalho[1] mit Rücksicht auf die Analyse von Erzen eingehend untersucht. Wenn vor der Titration mit Jod- (bzw. Jodat-Jodid)-lösung die Reduktion des Zinns mit Aluminium erfolgt, ergeben sich in Anwesenheit von Molybdän starke Störungen und zwar wird um so weniger Jod verbraucht, je größer die Mo-Menge ist. Molybdän allein in Abwesenheit von Zinn verbraucht kein Jod. Die Störungen durch Mo verschwinden fast vollständig, wenn die Lösung Eisen(II)-salz enthält. An Stelle des starken Minderverbrauches ergibt sich bei großen Zinnmengen ein geringer Mehrverbrauch an Jodlösung (0,1—0,3 ml 0,15 n Lösung). Bei kleinen Zinnmengen (0,07 g Sn) fallen die Abweichungen in die Grenzen der Versuchsfehler. Für molybdänarme Zinnerze oder eisenhaltige Konzentrate kann also die übliche Arbeitsweise bei der jodometrischen Zinnbestimmung ohne weiteres angewendet werden. Eine Abänderung ist nur notwendig, wenn viel Mo und wenig Sn vorhanden sind. Verf. empfiehlt für diesen Fall das Verfahren von D. A. Lambie

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 28—38 (1956). Labs. Kudi, Porto (Portugal).

und W. R. Schoeller[1], bei welchem Zinn durch $Fe(OH)_3$ in stark ammoniakalischem Medium zurückgehalten wird, während Molybdän in Lösung geht. Die Arbeitsweise ist im einzelnen abhängig davon, ob Wolfram zugegen ist oder nicht. — *Ausführung. Von wolframfreiem Material* werden 0,5 g Probe im bedeckten Becherglas mit 50 ml Salpetersäure (D 1,50) 2 Std vorsichtig gekocht, anschließend wird abgekühlt und zu 120 ml mit Wasser verdünnt. Bei niedrigem Eisengehalt der Probe setzt man 5 ml 10%ige Eisen(III)-sulfatlösung zu, neutralisiert mit Ammoniak (D 0,925) und gibt dann einen Überschuß von 20 ml hinzu. Unter Zusatz von etwas Filterschleim kocht man 2 min, filtriert sofort und wäscht mit heißer 2%iger Ammoniumnitratlösung aus. Bei hohem Molybdängehalt wird der Niederschlag in Salpetersäure (1 : 1) gelöst und in gleicher Weise wieder ausgefällt. Filter mit Niederschlag werden im Eisentiegel verascht und mit 4 g Natriumperoxyd geschmolzen. Nach dem Auslaugen der erkalteten Schmelze mit 80 ml Wasser säuert man mit 50 ml Salzsäure (D 1,19) an und erhitzt nach Zugabe von 1,5 g „Ferrum reductum" auf dem Wasserbad bis zur Auflösung des Eisens. Nach nochmaligem Zufügen von 0,2 g Eisenpulver wird in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben filtriert, mit 10%iger Salzsäure nachgewaschen und 1,5 g Reinaluminium zur Lösung gegeben. Der Erlenmeyer-Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein in gesättigte $NaHCO_3$-Lösung tauchendes Ableitungsrohr geführt ist. Nach Auflösen des Aluminiums versetzt man nochmals mit 50 ml Salzsäure (D 1,19) und einem Stückchen Aluminium, und erhitzt den wieder verschlossenen Kolben solange, bis sich der Zinnschwamm gelöst hat. Man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser, wobei das Einleitungsrohr immer in die Hydrogencarbonatlösung eintauchen muß, entfernt dann den Stopfen, gibt ein Stückchen Marmor und 2 ml 2%ige Stärkelösung hinzu und titriert schnell mit 0,15 n KJO_3-KJ-Lösung bis zur eben bestehenbleibenden Blaufärbung. Bei *Anwesenheit von Wolfram* erhitzt man 0,5 g der Probe im bedeckten Becherglas mit 50 ml Salzsäure (*D* 1,19) 2 Std auf 60—70° C und engt anschließend im offenen Gefäß bei der gleichen Temperatur auf 10—15 ml ein. Man gibt 10 ml konz. Salpetersäure zur Lösung, dampft auf 10 ml ab und wiederholt den Vorgang in der gleichen Art. Anschließend verdünnt man zu 120 ml und verfährt weiter wie oben bei wolframfreiem Material. — Die Beleganalysen zeigen bei Zinngehalten von 3—20% und variierenden Molybdän- und Wolframmengen keine größere Abweichung als 0,04% vom Mittelwert. H. Garschagen

Blei. *Kleine Mengen Blei* (1—5 mg) kann man nach Ch. Cimerman und M. Ariel[2] unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen ebenso gut wie Makromengen[3] gravimetrisch mit Thionalid (Thioglykolsäure-β-aminonaphthalid) bestimmen[4]. Hierzu verdünnt man die schwach saure Bleilösung mit Wasser auf 3 ml, fügt 50 mg festes Natriumkaliumtartrat und 1 Tr. 1%ige alkoh. Phenolphthaleinlösung hinzu, neutralisiert mit 2 n Natronlauge, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Bleihydroxyd sich wieder aufgelöst hat und der Indicator eben in Rot umgeschlagen ist, gibt weiter etwa 100 mg Kaliumcyanid dazu, erhitzt auf 80° C und läßt unter lebhaftem Rühren eine frisch bereitete Lösung von 30—40 mg Thionalid (6—14 mg für je 1 mg Blei) in 1—2 ml Aceton hineintropfen, wobei die Thionalidlösung nicht unmittelbar auf den Rührstab oder die Becherglaswand fallen soll. Man hält die Mischung noch 1—2 min auf 80° C, läßt den Bleiniederschlag sich absetzen und saugt die Flüssigkeit durch ein Porzellanfilterstäbchen ab. Becher, Rührstab,

[1] Analyst **65**, 281 (1940).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 48—52 (1956). Inst. Technol., Haifa (Israel).

[3] Berg, R., u. E. S. Fahrenkamp: diese Z. **112**, 161 (1938).

[4] Über die maßanalytische Pb-Bestimmung mit Thionalid siehe Ch. Cimerman und M. Ariel: Anal. chim. Acta **12**, 13 (1955); vgl. diese Z. **148**, 381 (1955/56).

Filterstäbchen und Niederschlag wäscht man 2mal mit 3 ml und 3mal mit 1,5 ml Aceton-Wasser (1 : 1), 3mal mit 2 ml Wasser und noch einmal mit 1 ml Aceton-Wasser (1 : 1), prüft danach 0,5 ml der letzten Waschlösung auf einer schwarzen Tüpfelplatte mit 1 Tr. verd. Schwefelsäure (1 : 5) und 1 Tr. 0,1 n Jodlösung auf die Abwesenheit von überschüssigem Thionalid (sonst weißer Niederschlag von Dithionalid) und trocknet zuletzt die Geräte mit dem Bleiniederschlag 15 min bei 110° C in einem schwachen Luftstrom, am besten in einem Trockenblock nach A. A. Benedetti-Pichler[1]. Der trockene Niederschlag enthält 32,39% Pb. Bei Testanalysen mit reinem Bleinitrat betrug der relative Fehler nur wenige Zehntel Prozente.

Zur Bestimmung von Mikrogrammengen Blei untersuchten F. X. Mayer und P. Schweda[2] eine Reihe von Faktoren bei der Dithizonmethode und der polarographischen Methode. — *Dithizonmethode.* Von störenden Metallen ist bekanntlich das Wismut am schwierigsten auszuschalten. Die Verff. bevorzugen hierzu die Vorextraktion der Analysenlösung bei p_H 2 mit einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff, wobei alles Wismut, aber noch kein Blei entfernt wird. In meßbarer Menge läßt sich das Blei erst bei p_H-Werten oberhalb 5,7 ausschütteln. Quantitativ erfaßt man es im p_H-Bereich von 7—10, und oberhalb dieser Grenze wird das Bleidithizonat in zunehmendem Maße wieder zersetzt. Als Indicator zum Einstellen des günstigsten p_H-Bereiches eignet sich am besten Thymolblau mit seiner Halbwertstufe von p_H 8,89. — Will man das Blei nach der verbreiteten Einfarbenmethode bestimmen, so muß man das überschüssige Dithizon aus dem CCl_4-Extrakt mit wäßrigem Alkali herauslösen. Wie Verff. feststellen, gelingt dies vollständig nur mit Lösungen, deren p_H-Wert mindestens 11 beträgt, wo aber bereits Bleiverluste auftreten (10% bei p_H 11,2). Verff. empfehlen 0,5%ige Kaliumcyanidlösung (p_H meist 11,2, zweckmäßigerweise auf 11,0 herabgedrückt). Stellt man unter gleichen Bedingungen Eichkurven auf, so heben sich die Bleiverluste heraus. Die untere Grenze der genauen Bestimmbarkeit liegt bei etwa 1,5 μg Pb. — *Polarographische Bleibestimmung.* Um wenige Mikrogramm Blei polarographisch zu bestimmen, benötigt man Gefäße mit getrennter Gegenelektrode, damit nicht schon zu Beginn durch Passivierung der Anode der Strom ansteigt. Verff. benutzen ein H-förmiges Elektrolysiergefäß nach Abb. 1 mit einem Agarpfropfen im Schliffkern (3% Agar in 0,1 n KCl-Lösung gequollen) zur Trennung von Kathoden- und Anodenraum. — Die Gegenwart von dreiwertigem Eisen ist unerwünscht, weil dann die Polarogramme sofort mit der Fe^{III}/Fe^{II}-Stufe anfangen und gewöhnlich die kleinen Bleistufen auf hohen Eisenstufen aufsitzen. Am einfachsten hilft man sich dagegen, daß man vorher das dreiwertige Eisen durch 10 min langes Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade mit 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung zum zweiwertigen reduziert. — Zur Auswertung stellt man entweder Polarogramme mit bekannten Bleimengen her oder benutzt einen Eichzusatz (ähnlich den Leitelementen in der Spektralanalyse) mit benachbartem Halbstufenpotential, z. B. Cadmium.

F. Neumann

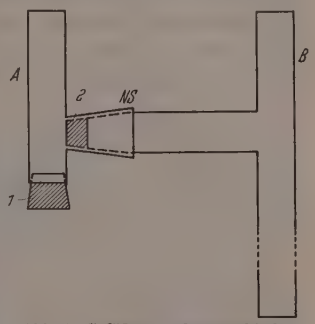


Abb. 1. Gefäß zur polarographischen Bestimmung von Blei (natürl. Größe) nach Mayer u. Schweda. *A* Elektrolysiergefäß, *B* Gegenelektrode (mit gesätt. Kalomellösung). *NS* Normalschliff. *1* Gummiverschluß. *2* Agarverschluß

[1] Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 6 (1929).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 485—511. Univ. Wien.

Ammoniak. D. Kőszegi und É. Salgó[1] haben ihr bereits veröffentlichtes Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak mit 0,1 n Bromatlösung[2] nochmals ausführlich beschrieben und seine Brauchbarkeit durch zahlreiche Analysenergebnisse belegt. J. Plank

G. M. Arcand und E. H. Swift[3] führen die coulometrische Titration von Ammoniak mit elektrolytisch bei p_H 8,5 entwickeltem Brom in folgender Weise aus: 25 ml Wasser, 15 ml Boratpufferlösung (4,8 g Natriumtetraboratdekahydrat in 500 ml, mit Natronlauge auf p_H 8,9 eingestellt) und 10 ml 5 n Natriumbromidlösung (p_H der Gesamtlösung ist 8,5) werden zunächst zur Festlegung des Titrationsendpunkts im Titriergefäß nach W. J. Ramsey, P. S. Farrington und E. H. Swift[4] (mit einer verbesserten Stromquelle) bei einer $0{,}4—1{,}0 \cdot 10^{-7}$ Val/sec entsprechenden Stromstärke 8—10 sec elektrolysiert. Hat der Indicatorstrom (Platinelektroden) sich auf 10 μA eingestellt, so werden 2,0 ml 9 n Überchlorsäure zugesetzt, wobei ein Anstieg des Indicatorstromes auf 25 μA erfolgt. Mit kleinen Stromstößen wird weiter elektrolysiert bis 30 μA Indicatorstrom fließen, was als Titrationsendpunkt dient. — Zur Titration werden 10 ml Wasser durch 10 ml der Probelösung ersetzt ($8 \cdot 10^{-5}$ bis $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ n an Ammonium-Ionen), im übrigen wird genau so verfahren wie beschrieben. Die Methode kann zur Stickstoffbestimmung nur verwendet werden, wenn die Kjeldahlisierung ohne Selen vorgenommen wird, da dieses Hypobromit unmittelbar reduzieren würde. Kupfer und Quecksilber verursachen dagegen keine Fehlresultate. 14—230 μg Ammoniak werden mit einem mittleren Fehler von nur 0,2 μg erfaßt. K. Cruse

Zur Bestimmung von Ammoniak in Ammoniumsalzen in Anwesenheit von Harnstoff eignet sich nach D. Prístavka und V. Krčméry[5] die Destillation der mit Cadmiumhydroxyd-Aufschlämmung versetzten Lösung. $Cd(OH)_2$ ist eine genügend starke Base, um Ammoniak aus seinen Salzen frei zu machen; Harnstoff wird aber bei kurzer Destillation nicht angegriffen. Erst nach 9 min langem Kochen beginnt der Harnstoff unter NH_3-Entwicklung zu zerfallen. Die Lösung siedet während der Destillation ruhig, zugesetztes Albumin flockt sofort aus. Die Analysenfehler überschreiten nicht die Fehlergrenzen der Ammoniakbestimmung in reinen Ammoniumsalzlösungen. Das Verfahren soll hauptsächlich *zur Bestimmung der Urease-Aktivität* dienen. — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende Enzymprobe (1 ml) mit 5 ml 3,6%iger Harnstofflösung in Phosphatpuffer von p_H 6,8 und mit 0,5 ml 10%iger Eialbuminlösung (als Schutz gegen Inaktivierung des Enzyms in Gegenwart der beträchtlichen Harnstoffkonzentration und etwaiger Spuren schwerer Metalle). Nach Zufügen von 20 ml Wasser und 10 ml 5%iger $Cd(OH)_2$-Aufschlämmung (hergestellt durch Fällen von Cadmiumacetatlösung mit Kalilauge und gründlichem Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser) destilliert man genau 5 min in vorgelegte 10 ml 0,02 n Schwefelsäure, deren Überschuß anschließend mit 0,02 n Alkalilauge gegen Methylrot als Indicator zurücktritiert wird. Ein unter gleichen Bedingungen ausgeführter Blindversuch soll höchstens einen Verbrauch von 0,35 ml 0,02 m Säure ergeben. A. Kurtenacker

---

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 301—306 (1954) [Ungarisch]. (M. dtsch. Zus.fass.); Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **7**, 333—342 (1955). Medizin. Univ. Szeged.

[2] Diese Z. **143**, 423 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 440—443 (1956). Inst. Technol., Pasadena, Calif. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **22**, 332 (1950); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951/52).

[5] Chem. Zvesti **10**, 183—187 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Hochsch. Bratislava (ČSR).

Sulfat. E. Bakács-Polgár und L. Szekeres[1] berichten über die Anwendbarkeit ihres früher[2] entwickelten Schnellverfahrens der Sulfatbestimmung zur Untersuchung von Lösungen, die andere Metallkationen außer Alkali-Ionen enthalten. In Gegenwart von Magnesium ist die Bestimmung wie in Lösung der Alkalisulfate auszuführen, da die Löslichkeit von Bariumcarbonat geringer ist als die des Magnesiumcarbonats. Sind Zink-, Aluminium-, Zinn-, Antimon- oder Wismut-Ionen zugegen, wird die Lösung mit Phenolphthalein und soviel 0,1 n Natronlauge versetzt, daß die blaßrosa Farbe gerade bestehen bleibt, dann wird mit 0,01 n Essigsäure eben entfärbt. Die Lösung wird nun mit Alkohol auf 30 Vol-% eingestellt, eine annähernd der Sulfatmenge äquivalente Sodalösung von genau bekanntem Gehalt zugesetzt und mit einer Bariumchloridmaßlösung auf Verschwinden der Rosafarbe titriert. Der Verbrauch entspricht der Summe Sulfat + Carbonat. Cadmium und Mangan werden mit Soda gefällt (letzteres aus heißer Lösung) und die Bestimmung wie oben ausgeführt, d. h., man gibt dann eine der Sulfatmenge äquivalente Menge Carbonat zu und titriert mit $BaCl_2$-Lösung. Die Methode gibt befriedigende Ergebnisse und ist wegen der raschen Ausführbarkeit zu Reihenbestimmungen geeignet. J. Plank

Zur raschen Mikrobestimmung von Sulfat titrieren J. S. Fritz und S. S. Yamamura[3] mit 0,005 m Bariumperchloratlösung bei p_H 2,5—4 in einer Lösung, die 80% Alkohol enthält, gegen Thorin [2(2-Hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-benzolarsonsäure] als Indicator. Störende Kationen werden vorher durch einen Austauscher entfernt, wobei sich meist auch der richtige p_H-Wert einstellt. Phosphat kann durch Fällung mit Magnesiumcarbonat entfernt werden, Sulfit wird durch Titration mit Jodlösung oxydiert, miterfaßt und vom Totalsulfatgehalt abgezogen. Die Analyse, die zur *Bestimmung des Sulfatgehalts von Wässern* angewandt wurde, kann in 3—5 min durchgeführt werden; ihre Genauigkeit beträgt bei 10 ppm Sulfat ± 1 ppm, bei größeren Sulfatmengen 1%. — *Ausführung.* Höchstens 10 ml der Lösung mit 0,12—12 mg SO_4 gibt man durch den Ionenaustauscher, wäscht 3—4mal mit insgesamt 12—15 ml Wasser und verdünnt die Lösung im Meßkolben auf 25 ml. 10 ml davon versetzt man mit 40 ml Alkohol und 1 Tr. 0,2%iger Thorinlösung und titriert mit 0,005 m Bariumperchloratlösung bis zum Umschlag von Gelb nach Rosa. — *Zur Bestimmung von SO_4^{2-} in Wasser* läßt man eine größere Menge durch die Austauschersäule fließen, verwirft die ersten 40—50 ml des Eluates und verwendet die nächsten 10 ml zur Analyse. — Bei Gegenwart von Sulfit und Phosphat (z. B. Boilerwasser) titriert man zunächst in 25 ml das Sulfit mit 0,01 m Jodlösung, gibt dann 10 Tr. 0,1 m Überchlorsäure und 0,3 g $MgCO_3$ hinzu, kocht 5 min gelinde und filtriert nach dem Abkühlen auf 10° C in den Ionenaustauscher. G. Denk

H. J. Keily und L. B. Rogers[4] haben auf Grund von *Ultraviolett-Absorptionsmessungen an Bariumsulfatsolen* ein *turbidimetrisches Verfahren* zur Bestimmung von Sulfatmengen im Bereich von 2,5—10 μg/ml entwickelt. Es ist ungefähr der gleiche Konzentrationsbereich wie bei den nephelometrischen Bestimmungen[5].

---

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 135—139 (1956) [Ungarisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Univ. für Agrarwiss., Budapest.

[2] Szekeres, L., u. E. Bakács-Polgár: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 298 (1955); vgl. diese Z. **152**, 361 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1461—1464 (1955). State College, Ames, Iowa (USA).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 356—367 (1956). Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).

[5] Keily, H. J., and L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **27**, 759 (1955); vgl. diese Z. **149**, 448 (1956).

Wie bei der nephelometrischen Bestimmung fällt man zweckmäßig mit festem kristallisiertem $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (30—40 mesh), das in 40 ml der Sulfatlösung eingetragen und durch mechanisches Rühren in 3 min in Lösung gebracht wird. Die Sulfatlösung enthält 20% Äthanol. 30 min nach der Fällung erfolgt die Messung bei 230 mμ, 280 mμ oder 330 mμ in einer 10 cm-Küvette. In dem oben angegebenen Konzentrationsbereich sind die Eichkurven Gerade. Die Meßwerte sind bei 280 und 330 mμ sehr gut reproduzierbar. Bei 230 mμ ist die Reproduzierbarkeit etwas schlechter. Die Spaltbreite des Spektrophotometers hat keinen Einfluß auf die Ablesungen. Calciumchlorid in 1 m Konzentration setzt die Extinktion der Lösungen auf 80% ihres früheren Wertes herab (bei der Nephelometrie ist der Ca-Einfluß größer). Stoffe, die im Ultraviolett absorbieren, stören die Sulfatbestimmung. In Gegenwart kleiner Mengen der Störsubstanzen kann man die Analyse ausführen, indem man die Absorption der Lösung der Probe vor Zugabe von Bariumchlorid mißt und dann die Änderung in der Absorption nach Bildung des Niederschlags feststellt. Durch Zugabe einer weiteren Menge Bariumchlorid ist dann noch der Einfluß des Fällungsmittels zu bestimmen, der der ersten Ablesung als Blindwert zuzuschlagen ist. A. Kurtenacker

Die papierchromatographische Trennung von Alkalipolythionaten gelang C. Bighi und G. Trabanelli[1]. Die Untersuchung umfaßt Kaliumdithionat ($K_2S_2O_6$), Kaliumtrithionat ($K_2S_3O_6$), Kaliumtetrathionat ($K_2S_4O_6$), Kaliumpentathionat ($K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5\ H_2O$) und Kaliumhexathionat. Man chromatographiert aufsteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 oder einer entsprechenden anderen Sorte. Lösungsmittel ist das Gemisch Pyridin-Propylalkohol-Wasser (30:50:50). Die Laufzeit beträgt 24 Std bei 18 ± 2° C. Das Dithionat-Ion unterscheidet sich von den anderen Polythionat-Ionen dadurch, daß es ammoniakalisches Silbernitrat nicht reduziert. Die einzige befriedigende Methode zum Nachweis von $S_2O_6^{2-}$-Flecken besteht in der Behandlung des Chromatogramms mit Bariumnitratlösung, worauf es zwischen Quarzplatten im Muffelofen verascht wird. Es entsteht Sulfat-Ion bzw. Bariumsulfat, das in reduzierendem Milieu in Bariumsulfid übergeht, welches mit Bleiacetat oder Silbernitrat nachweisbar ist. Die R_f-Werte von $S_2O_6^{2-}$ betragen etwa 0,45—0,50. Die R_f-Werte von $K_2S_3O_6$, $Na_2S_4O_6$ (und $K_2S_4O_6$), $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5\ H_2O$ und $K_2S_6O_6$ wurden im Mittel zu 0,59; 0.355; 0,72 und 0,54 gefunden. In Gemischen sind die R_f-Werte etwas verschoben. So ergeben sich für Trithionat in Gemischen mit den anderen Polythionaten R_f-Werte von 0,45—0.56, für Tetrathionat 0,28 bis 0.32, für Pentathionat 0,70. Nach dieser Methode wurde in der Wackenroderschen Flüssigkeit Tetra- und Pentathionat in Übereinstimmung mit Literaturangaben nachgewiesen, außerdem treten mehrere andere Flecke auf, von denen zwei dem Tri- und Hexathionat zugeordnet werden konnten. Der Rest ist nicht identifiziert. H. Freytag

Fluor. Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Fluor-Ion mißt S. Megregian[2] die *Farbabnahme des Zirkonium-Eriochromcyanin R-Lacks* bei 527,5 mμ. Bei dieser Wellenlänge ist die Eichkurve im Bereich 0 –1,20 ppm eine Gerade und die Differenzen zwischen der Vergleichslösung und der Analysenlösung besitzen maximale Werte. Die Meßtemperatur soll im Bereich 22° C und 28° C liegen und zwischen Vergleichs- und Meßlösung um nicht mehr als ± 2° C differieren. 0 bis 1,40 mg Fluor-Ion im Liter können mit einem Standardfehler von ± 0,0163 mg/l in Photometerküvetten von 10 mm Lichtweg bestimmt werden. Von Fremdstoffen,

[1] Ann. Chimica **45**, 1186—1192 (1955). Univ. Ferrara (Italien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1161—1166 (1954). Publ. Health Service, Washington.

die in Destillaten nach H. H. Willard und O. B. Winter[1] vorkommen, stören nur große Mengen Säure. Man neutralisiert sie mit Lauge gegen Phenolphthalein als Indicator. Von den in *Trinkwasser* enthaltenen Stoffen sind Ca und Mg in Konzentrationen von 200 ppm bzw. 100 ppm zulässig. Fe^{3+} stört nur in den praktisch kaum vorkommenden Mengen von 10 mg/l, die Störung durch Aluminium (als AlF_6^{3-}) verschwindet, wenn man die Farbmessung erst 2 Std nach Zusatz des Zirkonreagenses vornimmt, da in dieser Zeit das gesamte Fluor vom Zirkonium übernommen wird. Macht man die Lösung mit wenigen Tropfen 1 n NaOH-Lösung gerade alkalisch, so kann man schon nach 15 min ablesen. Freies Chlor wird mit Arsenit reduziert. Phosphat- und polyphosphathaltige Wässer müssen zunächst nach Willard-Winter[1] destilliert werden. Trübungen werden durch passende Vergleichlösungen berücksichtigt. Für den Sulfatgehalt des Wassers müssen empirisch festgestellte Korrekturen angebracht werden, wofür in der Originalarbeit ein Nomogramm angegeben ist. Die Bestimmung des Sulfatgehaltes kann sehr rasch turbidimetrisch erfolgen (s. unten). — *Ausführung. Reagentien.* Reagens A. Wäßrige Lösung von 1,8 g Eriochromcyanin R im Liter. — Reagens B. Eine Lösung von 0,265 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ oder 0,220 g $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ in 50 ml Wasser wird mit 700 ml konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 1 Liter ergänzt. — *Fluorbestimmung.* 50 ml Destillat nach Willard-Winter oder 50 ml Wasserprobe mit höchstens 0,070 mg Fluor werden bei 22—28° C mit 5 ml Reagens A und 5 ml Reagens B gemischt. Cl_2-haltige Wasserproben werden zunächst mit 2 Tr. 0,1 n Arsenitlösung für 1 ppm Chlor versetzt. Das Spektrophotometer wird mit Hilfe der Vergleichslösung (10 ml Reagens A + 100 ml Wasser + 10 ml verd. Salzsäure, die 7 ml konz. Säure enthält) auf die Extinktion Null bei 527,5 mμ ($\pm$ 2,5 mμ) eingestellt. Die Ablesung der Farbe in den Analysenlösungen kann sofort oder nach längerem Stehen erfolgen (in Anwesenheit von Aluminium s. oben). Die Eichkurve (Gerade) wird mit Lösungen von 0,00—0,070 mg F/50 ml hergestellt.

Turbidimetrische Sulfatbestimmung. Man versetzt 50 ml der Wasserprobe, die nicht mehr als 5,0 mg Sulfat enthalten darf, mit 10 ml NaCl-Lösung (240 g NaCl + 20 ml konz. Salzsäure im Liter) und fügt 0,4 ml trockene $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-Kristalle (20—30 mesh) hinzu. Man rührt 30 sec kräftig, läßt 5 min stehen und mißt die Extinktion bei 525 mμ. Die Auswertung erfolgt mit einer Eichkurve.

Barbara Grüttner

Im Rahmen ihrer Arbeiten über spektrophotometrische Bestimmungsmethoden des Fluor-Ions[2] berichten B. J. MacNulty, G. J. Hunter und D. G. Barrett[3] über eine neue Untersuchung des Fluorbestimmungsverfahrens mit Hilfe des *Aluminium-Eriochromcyaninkomplexes.* Der Komplex ist bei p_H 3,5—7,5 beständig und besitzt ein starkes Absorptionsmaximum bei 535 mμ. Die Abnahme der Extinktion ist proportional dem Fluorgehalt. Die kleinste nachweisbare Fluormenge ist 0,02 μg F. Mengen zwischen 0 und 20 μg F können mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,6 μg bestimmt werden; bei Bestimmungen im Makrodestillationsapparat mit 25 g Einwaage werden noch 0,15 ppm F, im Mikrodestillationsapparat mit 5 g Einwaage noch 0,1 ppm F erfaßt. Gegenüber dem Verfahren von S. Megregian[4], das auf dem Ausbleichen des Zirkonium-Eriochromcyaninkomplexes beruht, hat das Aluminiumverfahren den Nachteil, daß bei höherer Temperatur (60° C) gearbeitet werden muß, dagegen den Vorteil, daß Sulfat-Ionen nicht stören. In der Komplexverbindung scheinen Aluminium und Fluor im Molverhältnis 1 : 2 verbunden zu

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

[2] Hunter, G. J., B. J. MacNulty u. Mitarb.: vgl. diese Z. **144**, 387, 390 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 368—380 (1956). Chem. Inspectorate, Ministry of Supply, London.

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1161 (1954); vgl. das vorstehende Referat.

sein. Der mögliche Mechanismus der bei der Fluorbestimmung sich abspielenden Reaktion wird diskutiert. — *Ausführung der Bestimmung. Aluminium-Eriochromcyaninlösung.* Man mischt Lösungen von 13,4 g Ammoniumchlorid, 1 ml Eisessig, 20 ml 0,25%iger Lösung von Eriochromcyanin R in 0,01 n Salzsäure und 10 ml einer Lösung von 1,867 g Ammoniumaluminiumalaun im Liter (111 μg Al/ml), bringt mit 1,8 m Ammoniak auf p_H 4,5, füllt auf 500 ml auf und filtriert. Die Lösung soll erst nach 2—3tägigem Stehen verwendet werden. — Die *Pufferlösung* enthält in 300 ml 32 g Ammoniumchlorid, 25 ml Eisessig, 7,5 ml konz. Ammoniak und so viel weiteres Ammoniak, daß p_H 4,5 erreicht wird. — *Verfahren.* Bei Anwesenheit störender Ionen wird das Fluorid zunächst in bekannter Art nach Willard und Winter destilliert. Man fängt 160 ml Destillat auf (bei Verwendung einer Mikroapparatur, z. B. der von A. D. Horton, P. F. Thomason und F. J. Miller[1] genügen 10—20 ml Destillat). Destillate mit einem geringeren Säuregehalt als 1 ml 1 m Säure in 150 ml und Proben, bei denen eine Destillation nicht erforderlich ist, werden mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Für die Blindlösung wird die gleiche Menge 0,1 n Natronlauge mit 0,05 m Schwefelsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und auf das Volumen der zu analysierenden Lösung verdünnt. Destillate mit hohem Säuregehalt werden mit 9 m Ammoniumhydroxyd auf einen p_H-Wert von 7 gebracht. Dann fügt man 1 ml Eisessig hinzu und stellt die Lösung durch weitere Zugabe von 9 m Ammoniak auf p_H 4,5 ein. Die Blindlösung enthält wieder gleiche Mengen 9 m Ammoniak, sie wird mit 1 ml Eisessig versetzt, mit Schwefelsäure auf p_H 4,5 gebracht und verdünnt. Gleiche Volumina des neutralisierten Destillats und der Blindlösung werden in 50 ml-Meßkolben mit je 2 ml Pufferlösung und 15 ml der vorbereiteten Aluminium-Eriochromcyanin-Lösung versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man stellt die Kolben 15 min in ein Wasserbad von 60° C, kühlt anschließend und bestimmt die Differenz zwischen den Absorptionen der beiden Lösungen bei 535 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Zum Aufstellen der Eichkurve dient eine Natriumfluoridlösung mit 10 μg F/ml.

K. Machner

Die Bestimmung von Mikrogrammengen Fluorid unter Verwendung des Aluminium-Chromazurol-S-Komplexes wird von B. J. MacNulty und L. D. Woollard[2] beschrieben. Bei Abwesenheit störender Ionen oder nach Destillation als Silicofluorid wird der Fluorid-Komplex (wahrscheinlich entsprechend Al : F = 1 : 2) bei p_H 4,25 gebildet, gegen eine gleich behandelte Blindprobe gemessen und mit Hilfe einer Eichkurve ausgewertet. Es stören die gleichen Ionen wie bei der Al-Eriochromcyanin- und Al-Hämathoxylinmethode (vgl. [3]). Die Methode erlaubt den Nachweis von Fluoridmengen bis zu 0,02 μg/ml. Fluoridmengen von 0—20 μg können mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,6 μg bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Falls nötig destilliert man F^- bei Gegenwart von SiO_2 aus schwefelsaurer Lösung nach der Methode von Willard und Winter über. Bei einer Makrodestillation muß man 160 ml Destillat sammeln; für eine Mikroapparatur genügen 10—20 ml. Sehr schwach saure Lösungen (Destillate) mit < 1 ml 1 m Säure/150 ml neutralisiert man gegen Phenolphthalein mit 0,1 n Natronlauge. Stärker saure Lösungen neutralisiert man durch 9 m Ammoniak, fügt 1 ml Eisessig hinzu und stellt durch Ammoniakzugabe genau p_H 4,25 ein. Nun versetzt man einen aliquoten Teil des neutralisierten Destillats mit 2 ml Pufferlösung und 15 ml Aluminium-Chromazurollösung, füllt auf

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1593 (1952); vgl. diese Z. **138**, 202 (1953).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 452—456 (1956). Chem. Inspectorate, British Ministry of Supply, Kidbrooke, London.

[3] MacNulty, B. J., G. J. Hunter und D. G. Barrett: Anal. chim. Acta **14**, 368 (1956); vgl. das vorstehende Referat.

50 ml mit Wasser auf und vermischt gut. Nach 15 min Stehen in einem 60° C warmen Wasserbad mißt man die Differenz der Absorptionen dieser Lösung und einer gleich bereiteten Blindprobe bei 605 mμ. Zur Auswertung stellt man eine Eichkurve für 0—20 μg F^- her. — Zur Herstellung der Pufferlösung versetzt man 32 g NH_4Cl in 200 ml Wasser mit 40 ml Eisessig und 10 ml konz. Ammoniak, kühlt auf Zimmertemperatur, stellt durch Ammoniakzugabe genau p_H 4,25 ein und verdünnt auf 300 ml. Zur Herstellung der Aluminium-Chromazurollösung versetzt man 425 ml Wasser nacheinander mit 13,4 g NH_4Cl, 3 ml Eisessig, 25 ml 5%iger Gummi arabicum-Lösung, 20 ml 0,275%iger Chromazurol-S-Lösung in 0,01 n Salzsäure und 10 ml Standard-Al-Lösung (111 μg Al/ml) und vermischt nach jeder Zugabe gut. Dann versetzt man langsam unter Rühren mit 1,8 m Ammoniak, bis p_H 4,25 erreicht ist und füllt auf 500 ml auf. Einige Thymolkristalle verhindern Schimmelbildung. H. Pluskal

Die Abtrennung von Fluorid von Aluminium durch Anionenaustausch empfehlen J. Coursier und J. Saulnier[1]. Aus alkalischem Milieu werden Fluorid und Aluminat von dem stark basischen Amberlite IRA 400 (0,3 mm Korngröße) gebunden, durch 0,2 n Natronlauge wird zuerst das Aluminat, danach das Fluorid eluiert. Das Verfahren ist bis zu einer unteren Grenze von 100 ppm Fluorid mit gutem Erfolg anwendbar. — *Vorschrift.* Die Harzschicht von 54 cm Höhe und 1 cm^2 Querschnitt wird mit 2 n Natronlauge vorbehandelt und mit Wasser ausgewaschen. Dann wird die Säule noch mit 100 ml 0,2 n Natronlauge gesättigt. Die Probelösung wird aus Aluminium (99,9%) durch Auflösen in Natronlauge in einem Nickeltiegel bereitet, dann wird eine bekannte Menge Fluorid zugefügt. 50 ml dieser Lösung mit etwa 100 mg Alumimium und mindestens etwa 10 μg Fluor werden mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 ml/min durch die Säule geschickt. Mit derselben Geschwindigkeit wird das Aluminat durch 280—300 ml 0,2 n Natronlauge eluiert. Danach wird das Fluorid durch n Natronlauge abgelöst. Hiervon genügen bei kleinen Fluoridmengen 100 ml, bei etwa 10 mg sind 250 ml anzuwenden. Das Fluorid wird spektrophotometrisch ermittelt[2]. — Die Trennung läßt sich auch bei größeren Fluoridmengen und kleinerer Aluminiummenge mit ausreichender Genauigkeit durch einen Kationenaustauscher (Amberlite IR 120, 0,3 mm, 300×8 mm) und 0,1 n Salzsäure (200 ml bei 10 mg F) ausführen.

Zur Bestimmung von Flußsäure in Gemischen mit Salpetersäure mit Hilfe der Thorium-Alizarintitration müssen störende Kationen entfernt werden. Hierzu benutzt D. H. Wayman[3] einen Kationenaustauscher. Ein Rohr aus Polyäthylen mit einem ebensolchen Vorratsgefäß ist mit 24 g Amberlite IR 120 (H), das in bekannter Weise von Eisen befreit ist, gefüllt. Die zu untersuchende Lösung (etwa 5 ml) wird mit 75 ml Wasser verdünnt und durch die Säule geschickt. Der Durchlauf wird in 20%iger Natronlauge in einem Polyäthylengefäß aufgefangen, und nach zweckentsprechender Verdünnung wird in aliquoten Teilen davon das Fluorid nach der etwas modifizierten Arbeitsweise der *Amer. Soc. Testing Materials*[4] bestimmt. Die Fehler nach Entfernung von maximal etwa 14 mg Kationen, wie z. B. Aluminium, Eisen, Chrom und Nickel, betragen bei Anwendung von 8 mg F ± 0,1 mg.
R. Klement

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 62—65 (1956). École supérieure de Physique et de Chimie, Paris.

[2] Lacroix, S., u. M. Labalade: Anal. chim. Acta **4**, 68 (1950). — Megregian, S.: Analyt. Chemistry **26**, 1161 (1954); vgl. diese Z. **133**, 293 (1951); **154**, 284 (1957).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 865—867 (1956). Bell Aircraft Corp., Buffalo, N. Y.

[4] Amer. Soc. Testing Materials, Standards, P. VII, D 1179—51 T (1952).

Die Verluste an Fluor-Ion, die beim Eindampfen von Fluoridlösungen in Glasgefäßen aus weichem oder aus Borosilicatglas auftreten, sind nach Untersuchungen von R. C. Specht[1] darauf zurückzuführen, daß Fluor-Ionen entweder an der Glasoberfläche adsorbiert oder im Gitter gebunden werden. Das Fluor wird durch Waschen mit schwach sauren, eisen(III)-haltigen Lösungen zum Teil, mit verdünnter Alkalilauge vollständig wiedergewonnen. A. Kurtenacker

Chlor, Brom, Jod. E. P. Przybylowicz und L. B. Rogers[2] haben die *coulometrische Titration von Halogeniden mit elektrolytisch erzeugten Quecksilber-Ionen* näher untersucht und dabei festgestellt, daß mit 100%iger Stromausbeute gearbeitet werden kann, wenn amalgamierte Gold- oder Silberelektroden oder auch eine reine Quecksilberelektrode als Anoden verwendet werden. Als Grundlösung dient 0,5 m Natriumperchloratlösung mit einem Gehalt von 0,02 m an Überchlorsäure. 5 ml werden je 50 ml Probelösung verwendet. Die Platinkathode in Grundlösung der gleichen Konzentration ist durch ein Sinterglasdiaphragma getrennt. Die Titration wird potentiometrisch gegen eine Kalomelbezugselektrode verfolgt, die mit einer Kaliumnitratbrücke angeschlossen ist. Als Äquivalenzpunkt dient die um 18 mV verkleinerte Potentialdifferenz im maximalen Anstieg der potentiometrischen Kurve (Berücksichtigung der Löslichkeit) oder ein in einer Vorprobe festgelegtes Potential. Bei Titration mit 5—50 mA werden 0,24—13,6 mg Chlorid mit größerer Genauigkeit erfaßt als in der Argentometrie. Enthält die Grundlösung 80% Methanol, dann werden noch 0,014 mg Chlorid (mit 0,4 mA) auf 3,7% genau erfaßt. Für Bromid liegen die entsprechenden Werte bei 0,027—14,0 mg (mit 1—50 mA), in alkoholischer Lösung werden noch 0,007 mg (mit 0,1 mA) auf 4,4% genau erfaßt. Die untere Grenze für die Jodidbestimmung liegt bei 0,001 mg (0,01 mA). Die Einstellung des Gleichgewichtspotentials benötigt dann allerdings 20 sec. Die Analyse von Halogenidgemischen bietet mit dieser Methode keine Vorteile, auch nicht bei Zusatz von Aceton. Mit 80% Methanolzusatz kann die Chloridbestimmung zwar verbessert werden, die Löslichkeit des Jodids bleibt jedoch davon unberührt. Die amalgamierten Elektroden geben ausgeprägtere Potentialsprünge als reine Quecksilberanoden.

Nach D. D. de Ford und H. Horn[3] läßt sich diese mercurimetrische Halogenid bestimmung auch auf die Makrotitration übertragen, wenn mit Großflächenanoden aus Quecksilber gearbeitet wird. Bei Chlorid- und Bromidbestimmungen wird zweckmäßig 0,5 m Überchlorsäurelösung, bei der Jodidtitration 0,4 m Kaliumnitratlösung mit Überchlorsäurezusatz (0,1 m) als Grundlösung verwendet. Die Platinkathode soll in 0,1 m Schwefelsäure tauchen und durch ein Diaphragma getrennt sein. Auch diese Titrationen werden potentiometrisch verfolgt. Bei Jodidbestimmungen wird eine Silberhilfselektrode empfohlen. — Bei Stromstärken von 50—200 mA können 0,2—2,0 mVal Chlorid auf ± 0,1% genau, 0,2—4 mVal Bromid mit noch geringerem Fehler bestimmt werden. Die Jodidtitration ist weniger genau, dort liegt der Fehler bei 0,1—0,3%. K. Cruse

Zum Tüpfelnachweis von Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid nebeneinander hat H. Weisz[4] bekannte Reaktionen so abgewandelt, daß die Nachweisreaktionen für die einzelnen Ionen spezifisch werden. Zum Jodidnachweis neben den 3 anderen Ionen oxydiert man mit Stickstoffoxyden und erkennt das entstandene Jod an

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1015—1017 (1956). Univ. Gainesville, Florida (USA).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 799—802 (1956). Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 797—798 (1956). Northwest. Univ., Evanston, Ill. (USA).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1225—1229. Univ. Birmingham (England).

der Färbung mit Stärke. Bromid wird nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der Fluoresceinreaktion nachgewiesen. Das anwesende Jodid wird durch die Behandlung mit H_2O_2 wahrscheinlich zu Jodat oxydiert. Der Rhodanidnachweis gelingt mit einer Lösung aus Eisen(III)-chlorid und Eisen(II)-sulfat. Der Zusatz von Eisen(II) verhindert die Bildung des sehr störenden freien Jods. Chlorid kann man selektiv mit Silbernitrat fällen, nachdem man die anderen 3 Ionen mit Oxin und H_2O_2 in eine nicht fällbare Form von zum Teil unbekannter Zusammensetzung übergeführt hat. Cyanid stört den Nachweis von Rhodanid und muß vor der Prüfung auf die vier Ionen entfernt werden. Im Gang der Analyse fällt man die 4 Ionen zunächst gemeinsam als Silbersalze und macht sie dann wieder frei, indem man den Silberniederschlag in bekannter Weise mit Zink behandelt. Mit Zink in essigsaurer Lösung überführt man die 4 Ionen aus ihren Silbersalzen in die Lösung. — *Ausführung. 1. Jodid.* Man bringt den Probetropfen auf Whatman Nr. 1-Filterpapier, hält das Papier über rauchende Salpetersäure, tüpfelt mit Stärkelösung und kann noch 0,3 μg Jod an einem blauen Fleck oder Ring erkennen. — *2. Bromid.* Man behandelt den auf Papier befindlichen Probetropfen mit einem Tropfen einer Lösung, die 1 Teil Essigsäure und 2 Teile 6%iges Wasserstoffperoxyd enthält und dampft bis fast zur Trockne ein. Wenn noch Jod sichtbar sein sollte, wiederholt man die Behandlung, tüpfelt dann mit 1%iger alkoholischer Fluoresceinlösung und erkennt nach dem Eintrocknen an einem roten Ring oder Fleck noch 0,3 μg Brom. — *3. Rhodanid.* Noch 0,3 μg SCN^- erkennt man an einem rotbraunen Fleck oder Ring auf Papier, wenn man den schwach essigsauren Probetropfen mit einer Lösung aus 1 g Eisen(III)-chlorid und 1 g Eisen(II)-sulfat in 100 ml Wasser und einigen Tropfen Salzsäure antüpfelt. — *4. Chlorid.* Auf einer Glastüpfelplatte versetzt man den Probetropfen mit 1 Tropfen 2%iger Oxinlösung in Essigsäure (1:4), 1 Tropfen einer Lösung aus 1 Teil Essigsäure und 2 Teilen 6%igem Wasserstoffperoxyd, und einem kleinen Tropfen Salpetersäure, erwärmt 4 min lang eventuell unter Zusatz eines weiteren Tropfens der Oxinlösung (nicht bis zur Trockne) bis zum Erhalt eines honiggelben klaren Tropfens, gibt 1 Tropfen 1%iger Silbernitratlösung zu und erkennt Chlor an der weißen Fällung von AgCl. Chlor kann noch in einer Verdünnung von 1:20000 nachgewiesen werden. 2%ige Lösungen der 3 anderen Ionen geben noch keine Trübung mit Silbernitrat. K. Brodersen

Eisen. F.-E. Raurich-Sas und M. Castillo-Cofiño[1] untersuchten die *permanganometrische Bestimmung von 2-wertigem Eisen ohne Säurezusatz*, um diese Bestimmungsweise auf die Ferrogluconate ausdehnen zu können. Die mit $FeSO_4$-Lösung ausgeführten Titrationen zeigen, daß Permanganat quantitativ zu 4-wertigem Mangan (MnO_2) reduziert wird. 0,1 g $FeSO_4$ entspricht also 10,976 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung.

Über die Permanganometrie des Eisen(II)-gluconats berichten F.-E. Raurich-Sas und M. Castillo-Cofiño[2] in Zusammenhang mit früheren Arbeiten[3]. Die Titrationsergebnisse hängen von den Versuchsbedingungen ab, da das Eisen als Sauerstoffüberträger wirkt und außerdem basische, unlösliche Eisen(II)-oxalate entstehen, die eine vollständige Oxydation des Gluconats verhindern.

Irmgard Pfitzer

[1] Inform. Quím. analít. **10**, 9—11 u. 8 (1956). Inst. „Alonso Barba", Lab. de Tecnica física y Física Química aplicada, Barcelona (Spanien).

[2] Inform. Quím. analít. **10**, 12—20 u. 8 (1956).

[3] Raurich-Sas, F.-E., u. M. Castillo-Cofiño: An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B, **49**, 41, 123, 387 (1953). — Inform. Quím. analyt. **10**, 9 (1956); vgl. diese Z. **146**, 134 (1955) sowie das vorhergehende Referat.

Die Extinktion des roten Eisen(II)-diacetyldioximkomplexes, der häufig zur photometrischen Eisenbestimmung benutzt wird, und seine zeitliche Stabilität hängen nach Messungen von H. Inuma und T. Yoshimori[1] in hohem Maße sowohl von der Art und Konzentration der zur Reduktion des dreiwertigen Eisens benutzten Reduktionsmittel als auch von der Reduktionstemperatur ab. Die nach Reduktion gleicher, vorgegebener Eisenmengen (1 μg/ml) mit Hydroxylaminhydrochlorid bei 40°, 60° und 80° C, mit Vanadylsulfat ($VOSO_4$), mit Mischungen von Vanadylsulfat und Natriumhydrogensulfit, Vanadylsulfat und Zinn(II)-chlorid oder Vanadylsulfat und Hydroxylaminhydrochlorid bei 530 mμ gemessenen Extinktionen liegen zwischen 0,08 und 0,16. In Einzelfällen werden zeitliche Extinktionsänderungen von —0,05/30 min beobachtet. Die höchsten und zeitlich beständigsten Meßwerte erhält man nach Reduktion des Eisens mit einer Mischung von Vanadylsulfat und Hydroxylaminhydrochlorid, deren Menge allerdings genau eingehalten werden muß. Die gemessenen Extinktionen sind 1 Std lang stabil und folgen dem Beerschen Gesetz bis zu Konzentrationen von 2 μg Fe/ml. Die Eigenfarbe des Vanadyl-Ions stört die Messung kaum, da es bei 530 mμ selbst in 0,01 n Lösung praktisch völlig durchlässig ist. Merkliche Störungen (> 4%) durch die nachstehenden Fremdelemente treten nur auf, wenn die angegebenen Mengen überschritten werden: 0,2 mg Co, 0,5 mg Pb, 0,5 mg Mn, 0,5 mg Cr, 1 mg Sn, 10 mg Mg, 10 mg Sb, 20 mg Ti, 50 mg Al und 100 mg Zn. Kupfer stört schon in geringen Mengen sehr stark. Es kann aber vor der Reduktion durch Schütteln mit flüssigem Zinkamalgam abgetrennt werden. Bei der Analyse von Standardlegierungen mit 0,04—0,77% Fe wurden sehr befriedigende Ergebnisse erzielt. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Analysenlösung, die 50—200 μg Fe enthalten soll, gibt man in einem 100 ml-Meßkolben 5 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, erhitzt 5 min lang auf 60—80° C und kühlt wieder ab. Dann fügt man je 3—4 ml einer 40%igen Lösung von Kaliumnatriumtartrat und einer 1%igen alkoholischen Lösung von Diacetyldioxim hinzu und ferner 2 ml 0,02 n Vanadylsulfatlösung, versetzt dann mit 8 ml konzentriertem Ammoniak und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach 15 min mißt man die Extinktion und entnimmt die zugehörige Eisenkonzentration einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. H. Specker

Nach P. Schneider und J. Janko[2] kann Eisen(III) colorimetrisch auf Grund der Violettfärbung bestimmt werden, die in Eisenlösungen mit KomplexonIII und Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung entsteht und die dem Komplex $Fe\,Y \cdot H_2O_2$ zukommen dürfte. Die Farbe ist bei Raumtemperatur einige Stunden beständig, sie kann aber auch noch nach Tagen durch Zugabe einiger Tropfen Perhydrol wiederhergestellt werden. Beim Erwärmen entfärbt sich die Lösung. Das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 525 mμ. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0 bis etwa $60 \cdot 10^{-4}$ g Fe erfüllt. Überschüsse von Komplexon, Ammoniak oder Wasserstoffperoxyd beeinflussen die Resultate nicht. Ebensowenig stören Anionen, wie Chlorid, Sulfat, Nitrat, Citrat, Oxalat, Salicylat, Tartrat, Phosphat, Nitrit, Fluorid, Arsenat. Bei Nitrit und Fluorid muß nur vor der Farbmessung 10—15 min gewartet werden. Farblose Kationen stören ebenfalls nicht, dagegen müssen gefärbte Kationen (Cu, Co, Ni, Cr) abwesend sein. — *Ausführung.* Man versetzt die Eisenlösung mit 3—30 ml 0,1 m KomplexonIII-lösung, 3—10 ml konz. Ammoniaklösung und 1—30 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, füllt auf 100 ml auf und mißt die Farbe mit dem Grünfilter VG 9 (maximale Durchlässigkeit 525 mμ) im

[1] Jap. Analyst **5**, 149—152 (1956) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Gifu Univ., Nakamachi, Gifu Pref. (Japan).

[2] Chem. Listy **50**, 899—902 (1956) [Tschechisch]. Entwicklungs-Abt. f. Vakuumtechn., Tesla-Vršovice (ČSR).

Lange-Colorimeter. — *Eisenbestimmung in Zirkon.* Man löst 0,5 g Probe in Flußsäure, verdünnt mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen, fügt 3 g KomplexonIII zu, macht ammoniakalisch und fällt Zr und etwa vorhandenes Th mit Perhydrol. Das Filtrat wird unmittelbar colorimetriert. — *Eisenbestimmung im Apatit.* Man löst die Probe in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, gibt KomplexonIII, Ammoniak und Wasserstoffperoxyd zu und colorimetriert. A. Kurtenacker

Zur UV-spektralphotometrischen Eisenbestimmung benutzen R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla[1] die *Absorption des Eisen(III)-Ions in perchlorsaurer Lösung.* Die Methode kann zur routinemäßigen Analyse einer Vielzahl verschiedenster Legierungen und Gläser mit einem Eisengehalt von 0,03 –0,9% herangezogen werden. Da keine speziellen Reagentien verwendet werden, kann die Bestimmung anderer Elemente in Verbindung mit der Eisenbestimmung in derselben Probe erfolgen. Das Absorptionsmaximum von Eisen(III)-perchlorat liegt bei 240 mμ ($\varepsilon \approx 4100$); man mißt aber vorzugsweise bei 260 mμ ($\varepsilon \approx 2900$), da hier Störungen durch andere Elemente geringer sind. Für beide Wellenlängen gilt: ausgezeichnete Stabilität, gute Empfindlichkeit und Befolgung des Beerschen Gesetzes. Schon in ~1,5%iger Perchlorsäure wird maximale Absorption erreicht, sie bleibt bis zu hohen Säurekonzentrationen nahezu konstant. Zur Analyse wurde eine Konzentration von 10 ml Perchlorsäure (70—72%ig) in 100 ml Meßlösung gewählt, nachdem die Proben in üblicher Weise in Lösung gebracht wurden. Temperatureinflüsse sind unbedeutend. Viele Elemente wie Ni, Al, Mg, Zn, Cd, Ba, Ca, Na und Mn^{II} rufen, selbst wenn das Probenmaterial zu fast 100% daraus besteht, einen Eisenfehler von weniger als 0,001% hervor. Ernsthafte Störungen werden durch Mo, V und Ti bewirkt. Größere Mengen Kupfer sollen vor der Eisenbestimmung abgetrennt werden. Störungen durch $Chrom^{VI}$ und $Mangan^{VII}$ lassen sich durch Reduktion mit wenig Wasserstoffperoxyd oder Methanol vermeiden. Größere Chromgehalte werden durch Salzsäure als Oxychlorid verflüchtigt. Flüchtige störende Anionen (NO_3^- Cl^-, und F^-) werden durch Abrauchen der perchlorsauren Lösung vertrieben. Störungen durch Fluorid können auch mit Aluminium (als Perchlorat) oder Borsäure beseitigt werden. Sulfat stört selbst in 50fachem Überschuß nicht, Phosphat in gleichem Überschuß führt zu einer Absorptionszunahme von 3% bei 260 mμ (2% Abnahme bei 240 mμ). Die mitgeteilten Analysenergebnisse sind sehr befriedigend.

Unter den Komplexen des zweiwertigen Eisens mit 1,10-Phenanthrolin und seinen Derivaten zeichnet sich nach A. A. Schilt, G. F. Smith und A. Heimbuch[2] derjenige mit *4,7-Dioxyphenanthrolin-1,10* dadurch aus, daß er selbst in siedenden, gesättigten Lösungen (18 m NaOH) beständig ist. Er eignet sich deshalb vorzüglich zur Bestimmung kleiner Eisengehalte in stark alkalischen oder ammoniakalischen Flüssigkeiten. Seine Molarextinktion ist für das Absorptionsmaximum bei 520 mμ mit 14800 $\pm$ 100 [Mol $\cdot$ l^{-1} $\cdot$ cm^{-1}] angegeben. Nach Reduktion des Eisens mit Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$) — Hydroxylamin und Hydrazinsulfat reagieren zu langsam — wird die maximale Extinktion in der Siedehitze praktisch augenblicklich erreicht. Bei Zimmertemperatur sind je nach der Art und Konzentration der alkalischen Lösung Wartezeiten bis zu 20 Std erforderlich. Unterhalb p_H 8 bildet sich der Komplex nicht. Nach höheren p_H-Werten ist keine Grenze festgestellt worden. Kleine Cyanidgehalte (2 ppm) sowie Tartrat (1000 ppm) und Thiosulfat (10 000 ppm) stören die Komplexbildung merklich. Ohne Einfluß sind die Anionen: SCN^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, J^-, ClO_3^-, ClO_4^-, F^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $HCOO^-$, NO_3^-,

[1] Analyt. Chemistry 28, 459—462 (1956). Sylvania Electric Products Co. Inc., Kew Gardens, N. Y. (USA).

[2] Analyt. Chemistry 28, 809—812 (1956). Univ. Urbana, Ill. (USA).

NO_2^-. PO_4^{3-}. $B_4O_7^{2-}$. Citrat, Äthylendiamintetraacetat, Polymetaphosphat und Pyrophosphat. Kupfer(I) und Kobalt bilden in Natronlauge mit 4.7-Dioxyphenanthrolin-1.10 schwach gelbe Lösungen, deren Absorptionsmaxima im nahen UV liegen. Ni, Mo, Ti und Zr bilden keine gefärbten Komplexe. Die Erdalkalien fallen oberhalb gewisser Konzentrationen aus, stören aber nicht. Das Reagens selbst löst sich in Salzsäure ($p_H < 1$) und in alkalischen Lösungen (p_H 8). Der Einfluß geringer Eisengehalte der Reagentien auf die Bestimmung ist durch Messung gegen Blindproben zu eliminieren. — *Bestimmung von Eisen in Glassanden.* Man schließt 100 mg Sand im Platintiegel mit 2 g $NaKCO_3$ auf und löst die klare Schmelze nach Zusatz von 5 ml Wasser, 1 ml Natriumdithionitlösung (200 g/l) und 2 ml einer 0.01 m Lösung von 4.7-Dioxyphenanthrolin-1.10 in 1 m Natronlauge in der Siedehitze. Die Lösung wird in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt, bis zur Marke verdünnt und gegen eine in gleicher Weise hergestellte Blindlösung bei 520 mμ photometriert. Elf derartige Bestimmungen ergaben einen Eisengehalt von 0.0485 ± 0.0002%. Dieser Wert stimmt überein mit demjenigen, der nach Aufschluß mit Fluorwasserstoffsäure und photometrischer Bestimmung mit Bathophenanthrolin (4.7-Diphenylphenanthrolin-1.10) gewonnen worden ist (0.0486% Fe). — Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind Eisenbestimmungen in Natriumphosphat, -silicat, -tetraborat, -sulfid, -sulfit, -pyrophosphat, -metaphosphat, -äthylendiamintetraacetat und Ammoniumfluorid. H. Specker

---

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Literatur. W. Langenbeck, *Lehrbuch der organischen Chemie* 15., verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 553 Seiten mit 5 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1955. Preis geb. 16,00 DM.

Die Überarbeitung der 15. Auflage des bekannten Lehrbuches[1] betrifft hauptsächlich das in den letzten 20 Jahren in rascher Entwicklung befindliche Gebiet der Eiweißstoffe und die Elektronentheorie, die nach wie vor in einem besonderen Kapitel zusammenfassend behandelt wird. Dagegen wurde darauf verzichtet, die „Makromoleküle" gemeinsam zu besprechen, um nicht zusammengehörige Naturstoffe dadurch voneinander zu trennen. — Die äußere Ausstattung des seit langem beliebten Werkes wurde weiter verbessert. H. Kurtenacker

Die quantitative Trennung eines Mercaptangemisches aus C_3- bis C_5-Mercaptanen auf 0.03—0.04 μval genau gelingt nach S. Sunner, K. J. Karrman und V. Sundén[2] unter Verwendung der von A. T. James und A. J. P. Martin[3] entwickelten Methode der Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie. Für die Analyse sind nur 100 μg der zu untersuchenden Mischung notwendig. Die Kolonne ist gefüllt mit Carborundum (180 mesh) und Dioctylphthalat, das 5% Diphenylamin enthält, als flüssiger Phase, und ist umgeben von einem Dampfmantel. Als Trägergas wird sauerstofffreier Stickstoff verwendet. Die aus der Trennungskolonne entweichenden Gase werden durch eine kaliumjodidhaltige Jodlösung in 70%igem Äthanol geleitet. In der Jodlösung befindet sich eine Platinelektrode, die als Redoxhalbelement geschaltet ist. Wenn Mercaptane die Kolonne verlassen, werden sie

[1] Besprechung der 11. 12. Auflage vgl. diese Z. **137**, 373 (1952/53).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1144—1151. Univ. Lund (Schweden).

[3] Biochemic. J. **50**, 679 (1952); **52**, 238, 242 (1952); Analyst **77**, 915 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449, 451 (1954).

vom Jod oxydiert. Die Änderung des Redoxpotentials der Jodlösung wird gegen die Zeit aufgetragen; den erhaltenen Potential/Zeit-Kurven werden nach Eichung Art und Menge des zu bestimmenden Mercaptans entnommen. Man füllt das Absorptionsgefäß mit 0,2 ml 0,025 m abs. äthanolischer Jodlösung, 0,4 ml 0,05 m wäßriger Kaliumjodidlösung, und 50 ml 70 Vol%igem Alkohol. Je Millivolt Redoxpotentialänderung erhält man dann 10^{-9} Mole Mercaptan. Als Siedeflüssigkeit für den Dampfmantel verwendet man Alkohol, Wasser oder Butanol. Der Stickstoffstrom wird auf 5—20 ml/min eingestellt. Letzteres wird durch Variation des N_2-Druckes zwischen 100 und 700 mm Hg erreicht. K. Brodersen

Bestimmung primärer aliphatischer Amine. Die üblichen Bestimmungsmethoden primärer aliphatischer Amine in Gegenwart sekundärer und tertiärer Amine sind zeitraubend und umständlich. F. E. Critchfield und J. B. Johnson[1] schlagen eine neue photometrische Methode vor; sie beruht auf der Bildung eines mit 1-Hexanol extrahierbaren Komplexes mit Kupfer(II)-chlorid, Salicylaldehyd und Triäthanolamin. Das extrahierte Kupfer wird mit Dithiocarbaminaten umgesetzt und photometrisch bei 430 mμ bestimmt. — *Ausführung.* 2 ml des Kupfersalicylaldehydreagenses (15 ml destilliertes Triäthanolamin + 0,5 ml Salicylaldehyd + 0,25 g $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ + Wasser zu 100 ml) gibt man in einen 25 ml-graduierten Schüttelzylinder und fügt die zu untersuchende Lösung mit nicht mehr als 10—14 μMolen des primären Amins hinzu. Dann wird mit Wasser auf 10 ml verdünnt, nach 30—60 min Reaktionszeit mit 1-Hexanol auf 25 ml aufgefüllt und geschüttelt. 5 ml der hexanolischen Phase werden in einem zweiten 25 ml-Meßzylinder mit 5 ml frisch bereitetem Di(2-Oxyäthyl)-dithiocarbaminatreagens (Mischung gleicher Volumen 2%iger methanolischer Schwefelkohlenstofflösung und 5%iger methanolischer Diäthanolaminlösung) versetzt und mit Methanol auf 25 ml aufgefüllt. Man mißt die Extinktion bei 430 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe und entnimmt den Gehalt aus einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve. Ein Vergleich mit der Methode nach van Slyke ergab gute Übereinstimmung. — Primäre Amine mit Hydroxylgruppen erfordern eine geringe Korrektur der Eichkurve. H. Specker

Eine neue Methode zur Analyse von Gemischen aus primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen und Ammoniak haben F. E. Critchfield und J. B. Johnson[2] beschrieben. Einerseits wird die Reaktion primärer Amine mit 2-Äthylhexaldehyd zum Imin ausgenutzt, zum anderen werden Primär- und Sekundäramine in Dithiocarbaminsäure verwandelt und acidimetrisch titriert. Wird eine Bestimmung des Tertiäramins und eine solche des Gesamtamingehalts hinzugezogen, so sind sämtliche Amine bestimmbar. — *Vorschrift.* Die Probe wird in einem Isopropylalkohol-Pyridin-Gemisch aufgenommen, dessen Zusammensetzung für über 20 verschiedene Amine speziell angegeben ist. Die Probe soll 15 mVal Primär- und Sekundäramin, nicht mehr als die gleiche Menge Alkali oder Säure (beide müssen neutralisiert werden), Tertiäramin und Ammoniak höchstens in doppelter Menge enthalten. Nach Zugabe von 5 ml Schwefelkohlenstoff wird mit 0,5 n Natronlauge titriert (bei Gegenwart von mehr als 2 mVal Ammoniak bei unter 0° C). Tertiäres Amin und Ammoniak stören die Dithiocarbaminsäurebildung nicht. Da auch die Iminbildung ohne Einfluß auf die Titration der Carbaminsäure ist, kann mit einer gleichen Titration nach Zusatz 50%iger Lösung von 2-Äthylhexal-

[1] Analyt. Chemistry 28, 436—440 (1956). Union Carbide and Carbon Corp., South Charleston, W. Va. (USA).

[2] Analyt. Chemistry 28, 430—436 (1956). Carbide a. Carbon Chemicals Co. South Charleston, W. Va. (USA).

dehyd in Pyridin (mit 0,5% Phenyl-1-Naphthylamin als Inhibitor) verglichen und der Primäramingehalt ermittelt werden. Tertiäramin wird mit Essigsäureanhydrid in Methanol acetyliert, so daß aus der Titration vor und nach Acetylierung mit alkoholischer Salzsäure der Gesamtamingehalt und als Differenz auch der des Tertiäramins erhalten werden. — Die Dithiocarbaminsäurebildung kann auch bei der *Analyse von Mischungen aus Carbonsäuren und Anhydriden* nützlich sein. Wird die Probe mit 2—3,5 mVal Anhydrid zu 25 ml 0,2 n Morpholinlösung gegeben und 15 min sich selbst überlassen, so kann nach Zugabe von 75 ml Isopropylalkohol mit 0,1 n Natronlauge die Säure zusammen mit der aus dem Anhydrid entstandenen titriert werden. Wird danach durch Zugabe von 5 ml Schwefelkohlenstoff der Morpholinüberschuß als Carbaminsäure bestimmt, so kann auch der Anhydridgehalt ermittelt werden, da sich dann der Morpholinverbrauch angeben läßt. — Die Verfahren sind an einer Fülle von Beispielen belegt; sie sind in der Regel mit Indicatoren ausgeführt, nur die letzte Methode potentiometrisch. Auf Ausnahmesubstanzen ist hingewiesen. Die Analysenfehler liegen bei 1%.

K. Cruse

Ein neues Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von quaternären Ammoniumverbindungen beschreibt R. Reiss[1]. Das Verfahren beruht darauf, daß gewisse quaternäre Ammoniumverbindungen mit Kaliumjodid umgesetzt werden und die gebildeten quaternären Ammoniumjodide vom Kaliumjodidüberschuß durch Extraktion mit Chloroform abzutrennen sind. Durch Oxydation wird dann das Jodid der quaternären Ammoniumverbindung in freies Jod übergeführt, dessen Farbintensität gemessen wird. Zur Aufstellung der Eichkurve wird eine Stammlösung von der Konzentration 1 mg Cetylpyridiniumchlorid (CPC) in 5 ml Wasser hergestellt, von der 2,5; 5,0; 7,5 und 10 ml in 100 ml-Schütteltrichter pipettiert und mit Wasser zu 10 ml ergänzt werden. Nach Zugabe von 1 ml 10%iger Schwefelsäure und 2 ml frisch bereiteter, 10%iger Kaliumjodidlösung wird das gebildete Cetylpyridiniumjodid 1 mal mit 10 ml und 2 mal mit je 5 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformschichten werden filtriert und im Meßkolben auf 25 ml mit Chloroform aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden in einem 100 ml-Schütteltrichter mit 20 ml Wasser, 1 ml 10%iger Schwefelsäure und 5 ml 1%iger Natriumnitritlösung 2 min lang kräftig geschüttelt. Die rot gefärbte, filtrierte Chloroformschicht wird in einer 2 cm-Küvette 15 min nach der Nitritzugabe im Zeiss-Gerät Elko II mit Filter S 49 gegen Chloroform als Leerwert gemessen. Die Farbintensität gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz. — CPC kann auch im alkalischen Medium umgesetzt werden. Hierbei wird wie oben verfahren, nur wird an Stelle der Schwefelsäure 1 ml 10%ige Natronlauge zugesetzt, die Oxydation mit Natriumnitrit erfolgt wieder im sauren Medium. Die Eichkurve verläuft etwas flacher als die oben erhaltene. *Zur quantitativen Bestimmung in Tabletten und anderen Zubereitungen* werden etwa 1—2 mg CPC enthaltende Mengen in 10 ml Wasser gelöst und wie bei der Herstellung der Eichkurve weiterbehandelt. Bei Anwesenheit gewisser Alkaloide oder störender Verfärbungen im Chloroformextrakt aus sauren Lösungen ist gegebenenfalls die Extraktion aus alkalischem Medium vorzuziehen. Das Verfahren versagt bei Tetraäthylammoniumbromid. K. Wagner

Die Reaktion auf Guanidine, Harnstoff und Thioharnstoff mit Pentacyanoamminoferrat(III) nach W. R. Fearon[2] in der Papierchromatographie wird von P. H. List[3] modifiziert. Thioverbindungen geben im alkalischen Milieu intensivere

[1] Arzneimittel-Forsch. **6**, 77—79 (1956). Fa.: Byk-Gulden Lomberg, Konstanz.
[2] Analyst **71**, 562 (1946).
[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **303**, 27—29 (1956). Univ. Würzburg.

Farben als bei der Erfassung im neutralen Gebiet. Amidine und Guanidinderivate reagieren am besten im p_H-Bereich von 8—9. Zusammen mit den R_f-Werten und Farbreaktionen sind die Nachweisgrenzen von 15 Verbindungen angegeben, die sich zwischen 0,5 μg (Thioharnstoff) und 80 μg (Formoguanamin) bewegen. Die Substanzen werden in der wäßrigen Phase des Lösungsmittelgemisches, PATRIDGE-Gemisch (Butanol-Eisessig-Wasser, 4:1:5), gelöst. Entwickelt wird nach der absteigenden Methode auf Sch. & Sch. 2043b Mg-Papier. Das 24 Std lang haltbare Sprühreagens wird hergestellt, indem zu 5 ml 20%iger Natronlauge 15 ml einer 1%igen Lösung von Natriumpentacyanoferrat(II) [R II] und 1 Tropfen konz. Wasserstoffperoxydlösung gegeben werden. [R II] wird dargestellt, indem 10 g umkristallisiertes Nitroprussidnatrium in 40 ml konz. Ammoniaklösung gelöst und bei 0° C aufbewahrt werden, bis alles Nitrosoeisen(III)-cyanid zersetzt ist (einige Tropfen der Mischung dürfen in einer Lösung von Kreatinin in 1 n Natriumcarbonatlösung keine Rotfärbung hervorrufen), was etwa 24 Std benötigt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Die klare Lösung wird mit soviel absol. Äthanol versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Die so erhaltene Fällung wird abfiltriert, mit absol. Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und dunkel und trocken aufbewahrt. K. WAGNER

Aldehyde und Ketone. M. F. HAWTHORNE[1] bestimmt die *Carbonylgruppe aliphatischer Aldehyde und Ketone* mit *Peroxytrifluoressigsäure*, CF_3CO_3H, als Reagens. In wasserfreiem Äthylenchlorid gelöst, reagiert 1 Mol Peroxytrifluoressigsäure quantitativ mit 1 Mol Aldehyd oder Keton im Sinne der Reaktion von A. BAEYER und V. VILLIGER[2]. Die Probelösung wird mit einem Überschuß an Reagens behandelt und nach vollendeter Reaktion wird die überschüssige Peroxysäure jodometrisch bestimmt. — *Standardlösung von Peroxytrifluoressigsäure.* Man stellt zunächst eine Lösung von Trifluoressigsäureanhydrid in Äthylenchlorid her, indem man 200 g des käuflichen Anhydrids unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 2 Liter wasserfreies Äthylenchlorid (Herstellung vgl. Original) destilliert. Zur Gehaltsbestimmung läßt man 10 ml der Lösung in Eiswasser laufen und titriert mit 0,2 n Natronlauge gegen Bromthymolblau als Indicator. — Die Peroxytrifluoressigsäure-Maßlösung wird erhalten, indem man 1 g etwa 90%iges Wasserstoffperoxyd, dessen genauer Gehalt durch Titration mit Permanganat festgestellt wird, mit der seinem H_2O_2-Gehalt und Wassergehalt äquivalenten Menge der Lösung von Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, wobei die Reaktion unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Zur Feststellung des Wirkungswertes versetzt man 10 ml der Lösung mit 25 ml eisgekühlter 25%iger Schwefelsäure und 1 g Kaliumjodid und titriert das freigesetzte Jod sofort mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Der Titer der Maßlösung bleibt einen Tag konstant. — *Bestimmung von Ketonen und Aldehyden.* Etwa 2 g der Probe werden in einem 25 ml-Meßkolben mit Äthylenchlorid zur Marke aufgefüllt. 2 ml der erhaltenen Lösung werden in einen kleinen Jodkolben übergeführt und in Eiswasser gekühlt. Man fügt 10 ml CF_3CO_3H-Maßlösung zu und läßt das Reaktionsgemisch 30 min bei 25—50° C stehen. Reaktionsträge Aldehyde oder Ketone (z. B. Aceton) müssen im gut zugestopften Jodkolben 60 min auf 50° C erwärmt werden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gekühlt und mit 25 ml eisgekühlter 25%iger Schwefelsäure und etwa 1 g Kaliumjodid versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird sofort mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert, bis die Äthylenchlorid-Schicht farblos ist. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen betragen die Fehler der Methode in einigen Fällen ± 10%, meistens jedoch nur ± 3%. K. MACHNER

[1] Analyt. Chemistry 28, 540—541 (1956). Rohm & Haas Co., Huntsville, Ala. (USA).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 3625 (1899).

Die Identifizierung und Bestimmung von Aldehyden mittels Oximierung studierten S. Veibel und I. G. Krogh Andersen[1]. Sie verglichen die Methoden von W. M. D. Bryant und D. M. Smith[2] (I), J. Wanka, M. Jurečček und F. Holánek[3], J. Mitchell und D. M. Smith[4] (II), V. D. Johnston[5] und J. J. Perret[6] in bezug auf ihre Durchführbarkeit und Exaktheit und fanden, daß die Verfahren I und II am besten für die quantitative Ermittelung von Aldehyden geeignet sind. Doch auch bei Anwendung dieser Methoden traten Störungen auf, wenn aliphatische Aldehyde in α-Stellung, aromatische in 2- und 6-Stellung substituiert waren (Tabelle mit Beispielen im Original). Sie führen diese Unregelmäßigkeiten auf sterische Hinderung zurück. Schließlich berichten Verff. über drei bisher nicht beschriebene Aldehyd-Oxime, nämlich die des 3-Pyridylaldehyds mit Fp 146—146,5° C, des 2,6-Dimethylbenzaldehyds mit Fp 158—159° C und des 4-Pyridylaldehyds. Letzterer tritt in zwei Formen mit Fp 133—133,5° C und Fp 121 bis 122° C auf. Beide lassen sich unter dem Einfluß von Acetanhydrid und Natriumcarbonat in Acetate überführen. Verff. vermuten, daß hier die syn- bzw. anti-Form vorliegt.

Über die quantitative Bestimmung papierchromatographisch entwickelter Aldehyde und Ketone berichten K. E. Schulte und C. B. Storp[7]. Man stellt von den nach einer von den Verff. früher beschriebenen Technik[8] erhaltenen Papierchromatogrammen photographische Negative her, indem man sie mit vier 40 W-Photolampen beleuchtet und mittels einer Kleinbildkamera bei 12 sec Belichtungszeit auf phototechnischem Film DFO4 (O. Perutz, München) aufnimmt. Ebenso lassen sich mit dem gleichen Film durch je nach Farbintensität 0,5—3 sec lange Belichtung Photodrucke herstellen. Wie Verff. an Hand zahlreicher Tabellen und Diagramme nachweisen, stehen innerhalb eines Konzentrationsbereiches von etwa 10—180 μg der zu ermittelnden Stoffe die aus der Größe der Fläche des Farbfleckens und seiner Schwärzungsintensität zu bestimmenden „Flächenwerte" in linearer Beziehung zu der vorliegenden Substanzmenge. Die Flächenwerte erhält man, indem man mit Hilfe eines lichtelektrischen Colorimeters die Farbintensität über die Breite der Flecken in geringen Abständen mißt und die so bestimmten Extinktionen gegen die Länge des Durchmessers der Flecken in ein Koordinatensystem einträgt. Die Größe der Fläche die von der erhaltenen Kurve umschrieben wird, ist der Flächenwert. Durch Vergleich mit den unter Verwendung von Lösungen bekannter Konzentration gewonnenen Standardwerten läßt sich die Menge der Substanzen ermitteln. Auch bei Überlappungen der Flecken kann die Auswertung erfolgen, wenn die beiden Flecken gemeinsame Fläche durch Einziehung idealer Gaussscher Kurven aufgeteilt wird. K. Söllner

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Untersuchungen berichten K. E. Schulte und C. B. Storp[9] über die papierchromatographischen Bestimmungen einer Anzahl von Aldehyden und Ketonen. — *Citral und Citronenöl Messina.* Nachweisbar sind 5 μg, bestimmbar 50 μg und mehr. Man benutzt Schl. & Sch.-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 320—324 (1956). Techn. Univ. Kopenhagen.
[2] J. Amer. chem. Soc. **57**, 57 (1935).
[3] Collect. czechoslov. chem. Commun. **14**, 162 (1949); vgl. diese Z. **131**, 449 (1950).
[4] Analyt. Chemistry **22**, 750 (1950); vgl. diese Z. **132**, 314 (1951).
[5] Mfg. Chemist. **25**, 337 (1954).
[6] Helv. chim. Acta **34**, 1531 (1951); vgl. diese Z. **138**, 290 (1953).
[7] Fette u. Seifen **57**, 600—604 (1955). Freie Univ. Berlin.
[8] Schulte, K. E., u. C. B. Storp: Fette u. Seifen **57**, 36 (1955); vgl. diese Z. **148**, 450 (1955/56).
[9] Fette u. Seifen **58**, 35—39 (1956).

Papier 2043 b und entwickelt mit Methanol-Eisessiggemisch 9,25 : 0,75. Der Laufweg beträgt ungefähr 28 cm, die Temperatur 20° C. Zur Sichtbarmachung dient SCHIFFS Reagens. Zur Ausführung genügen 0,005—0,01 ml Citronenöl. Die darin vorhandenen Aldehyde (*Octyl-*, *Nonyl-*, *Decyl-* und *Duodecylaldehyd*) sind erst nach Anreicherung faßbar. Der papierchromatographische Citralgehalt ist stets (um 0,1—0,15%) niedriger als der nach der KLEBER-Methode[1] erhaltene, weil diese alle Aldehyde erfaßt. — *Zimtaldehyd im Zimtöl Ceylon.* Die Durchführung der Bestimmung erfolgt wie vor, aber unter Verwendung von HORROCKS-Reagens, die Vergleichsbestimmung nach J. HANUŠ[2]. Die Werte der Papierchromatographie sind stets höher als die gravimetrischen Ergebnisse. Die anderen Aldehyde stören wegen zu geringer oder leicht vergänglicher Farbreaktion nicht. — *Undecyl- und Dodecylaldehyd in Crêpe-de-Chine-Komposition.* Beide Aldehyde sind trotz gegenseitiger leichter Überlappung der Flecke gut von den Begleitstoffen trennbar. Die Arbeitstechnik ist die gleiche wie bei der Benutzung von SCHIFFS Reagens. Die quantitative Auswertung ist durch Einzeichnen idealer GAUSSscher Kurven möglich. Als Ausgangsmenge dient 0,002 ml. Die gefundenen Werte liegen immer höher als den eingesetzten Mengen entspricht. Die Bestimmung nach anderen Methoden ist aber wesentlich umständlicher. — *Anisaldehyd in Fliederparfumölkomposition.* Es wird die gleiche Arbeitsweise wie bisher mit NESSLER-Reagens angewendet. Dieses liefert nur mit Anisaldehyd und p-Methylphenylacetaldehyd gut sichtbare Farbflecke. α-Amylzimtaldehyd und andere Begleitstoffe geben keine oder nur sehr schwache Gelbfärbungen erst nach längerer Zeit. Die quantitative Auswertung der Papierchromatogramme erscheint nicht möglich, weil alle Begleitstoffe dicht vor den Aldehyd-Flecken herwandern und die Ausbildung üblicher Flecken verhindern. — *Methylnonylketon in Rautenöl.* Aus dem durchschnittlichen Mengenverhältnis von Methylnonylketon und *Methylheptylketon* (etwa 10 : 1) ergibt sich die Schwierigkeit der quantitativen Erfassung mittels Papierchromatographie. Man kann nun mit genügender Annäherung an die Wirklichkeit nach KLEBER beide Ketone gemeinsam bestimmen und Methylnonylketon papierchromatographisch ermitteln. — *Iron in Isisöl abs.* Auch hier ist die Papierchromatographie einfacher als die BAEYERsche Bestimmungsmethode[3]. Man benutzt Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 b und ein Methanol-Acetongemisch (6 : 4). Der Laufweg ist beiläufig 27 cm, bei etwa 20° C; die Sichtbarmachung erfolgt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure. Andere Inhaltsstoffe des Öls stören nicht. Die erhaltenen Werte sind sehr befriedigend. — *Jonon in Veilchenparfumöl-Komposition.* Man wendet die gleiche Arbeitsweise an bei einem Laufweg von 28 cm. Jonon wandert am raschesten. Es genügen 0,01 ml einer 5%igen Lösung der Komposition in Äthanol. Die papierchromatisch gefundenen Werte stimmen mit den eingesetzten Mengen befriedigend überein.

H. FREYTAG

Zur Bestimmung der Zahl der Carboxylgruppen in organischen Verbindungen gibt E. R. REICHL[4] eine *papierchromatographische Methode* an. Voraussetzung hierzu ist, daß keine größeren R_f-Werte als 0,9 auftreten. Man chromatographiert in einem sauren und in einem neutralen Lösungsmittelgemisch. Ersteres besteht aus 3 Teilen Aceton und 1 Teil 0,5n Essigsäure, letzteres aus 3 Teilen Aceton und 1 Teil 0,5n Ammoniumacetatlösung. Aus beiden Papierchromatogrammen ermittelt man die *Rm*-Werte.

$$Rm = \log R_f/(1—R_f).$$

[1] KLEBER, C.: Amer. Parfumer **6**, 284 (1912).

[2] Ber. Schimmel & Co. April **1904**, S. 16.

[3] A. v. BAEYER und E. GILDEMEISTER: Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Miltitz b. Leipzig 1928, Bd. I, S. 593.

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 955—965. Hochsch. f. Bodenkultur, Wien.

Die Differenz zwischen dem erhaltenen *Rm*-Wert in saurer und dem *Rm*-Wert in neutraler Lösung ist der Zahl der Carboxylgruppen, die in der Substanz vorhanden sind, proportional[1]. Es entspricht eine Carboxylgruppe etwa einer Differenz der *Rm*-Werte von 0,81. Ausnahmen bilden Aminosäuren, die eine Carboxylgruppe weniger anzeigen als sie besitzen. Dicarbonsäuren mit räumlich unmittelbar benachbarten Carboxylgruppen wie Phthalsäure oder Maleinsäure geben unbrauchbare Werte. K. Brodersen

Fettsäuren. M. R. Tulus und O. Y. Izgi[2] geben eine *papierchromatographische Trennung von Fettsäuren als N-Acyl-N,N'-bis-p-dimethylaminophenylharnstoffe* an. Getrennt werden die ungesättigten Fettsäuren, wie *Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure* nach Überführung in die Monoureide des sym.-Di-p-dimethylaminophenylharnstoffs, $(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-CO-N(CO-R)-C_6H_4-N-(CH_3)_2$. Die Darstellung dieser Ureide erfolgt aus den in Äther gelösten Fettsäuren [z. B. Rundkolben mit Schliff von 25 ml, 56,8 mg Stearinsäure in 5 ml trockenem Äther, 2 Std Kochen am Rückfluß mit ebenfalls in Äther gelöstem Carbo-di-p-dimethylamino-phenylimid $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=C=N-C_6H_4-N(CH_2)_2$, Ausbeute 82 mg = 72,6% der Theorie, mehrmaliges Umkristallisieren des Ureids aus Alkohol, F 121—122° C]. — Das für die Untersuchungen verwendete Whatman Nr. 1-Papier (17,5×21 cm, für C_4 bis C_{10}-ges. Säuren 13,5×37,5 cm) wurde durch einmaliges Eintauchen in eine heiße Lösung von 10% Vaseline in Toluol (80 g in 800 ml) imprägniert, nachdem zuvor Startlinien (2 cm von der schmalen Seite des Rechtsecks aus) und -punkte (1,9 cm entfernt, vom Rand 3,2 cm bzw. 2,8 cm) aufgezeichnet worden waren. Von den Ureiden wurden 0,5 µl 0,5%ige Essigesterlösungen aufgetragen (bei Gemischen der C_{12} bis C_{20}-Säuren oder der ungesättigten Säuren der Ureide insgesamt 2,5 µg, bei Gemischen der C_4 bis C_{10}-Säuren insgesamt 7,5 µg, aufgetragen in Portionen von 0,5 µl der 5%igen Lösung). Das Chromatographieren erfolgte aufsteigend (Papier zum Zylinder geformt), als Lösungsmittelgemisch diente für C_4 bis C_{10}-Säuren Wasser-Eisessig-Essigester (65:22,5:12,5) für C_{12} bis C_{20}-Säuren und die ungesättigten Säuren Wasser-Eisessig-Dioxan (33:52:15). Die Temperatur betrug 22 ± 1° C bzw. 20 ± 1° C. Die Equilibrationsdauer zur Erreichung des Gleichgewichts zwischen dem Papier und den Lösungsmitteldämpfen betrug mindestens 2 Std (Steighöhe der Lösungsmittelfront 18—19 cm). Als Sprühreagens wurde ein Gemisch aus gleichen Vol. einer 7%igen $NaNO_2$-Lösung und 1 n Salzsäure benutzt. Danach erscheinen die Flecken der substituierten Ureide und das oben angegebene Carbodiimid als runde gelbe Flecken auf farblosem Grund. Unter den geschilderten Bedingungen wurden für die einzeln untersuchten geradzahligen C_4 bis C_{20}-Säuren(I) und die ungesättigten C_{18}-Säuren(II) bzw. für das Carbodiimid(III) folgende R_f-Werte gefunden (Mindestmengen für Ureide der ges. festen Fettsäuren und der ungesättigten Säuren 1,5 µg, für die Ureide der flüssigen Säuren 4—5 µg): I. C_4 0,82, C_6 0,79, C_8 0,73, C_{10} 0,60, C_{12} 0,69, C_{14} 0,62, C_{16} 0,53, C_{18} 0,44, C_{20} 0,34, II. Öls. 0,49, Linols. 0,55, Linolens. 0,59, III. 0,86. Wurden Gemische untersucht (C_4 bis C_{10}, C_{12} bis C_{20}, unges. C_{18}), so waren geringe Abweichungen von diesen R_f-Werten festzustellen. H. Kathen

Zur Trennung der Methylester der Fettsäuren mit Hilfe der Harnstoff-Einschlußverbindungen haben A. S. Gupta und J. S. Aggarwal[3] einige Versuche von H. Schlenk und R. T. Holman[4] nachgearbeitet und besonders die Trennungsmöglich-

[1] Reichl, E. R.: Mh. Chem. **86**, 69 (1955).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 127—132 (1956). Univ. Istanbul (Türkei).

[3] J. Indian chem. Soc. **33**, 197—200 (1956). Nation. Chem. Lab. Poona (Indien).

[4] J. Amer. chem. Soc. **72**, 5001 (1950).

keiten der Ester von Stearinsäure-Linolsäure, Palmitinsäure-Linolsäure, Palmitinsäure-Ölsäure und Stearinsäure-Ölsäure bei Variation der Versuchsbedingungen überprüft. Das Ergebnis der Versuche ist, daß nur eine Anreicherung der Komponenten, aber keine quantitative Trennung zu erzielen ist. Das Verfahren wird also als analytische Trennungsmethode abgelehnt. K. Brodersen

E. von Rudloff[1] beschreibt ein Verfahren, um mit Hilfe von Perjodat-Permanganatreagens den Ort der Doppelbindung in ungesättigten Fettsäuren (Öl-, Elaidin-, Eicosen-, 10-Undecen- und Linolsäure) festzustellen. Die erhaltenen Spaltprodukte werden durch Chromatographie getrennt und bestimmt. Die Ausbeuten sind quantitativ. A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von α-Ketoglutarsäure empfehlen S. Sakurai und K. Sugae[2] die chromatographische Abtrennung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons an einer Silicagelsäule mit anschließender photometrischen Messung. — *Ausführung.* Etwa 1 ml wäßrige Lösung (falls erforderlich mit 10%igem Natriumwolframat enteiweißt), die nicht mehr als 1,5 μMol α-Ketoglutarsäure (KG) enthält, wird zu 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (5%ig in 2 n Salzsäure) gegeben und bleibt 20 min bei 37° C stehen. Man extrahiert mit 0,7 und 0,5 ml gereinigtem Äthylacetat und gießt auf eine Silicagelsäule, die hergestellt wird, indem man die Aufschlämmung von 4 g trockenem Silicagel mit 1,6 ml der oberen Phase des Lösungsmittelgemisches Butanol-Chloroform-Essigsäure-Wasser (10 : 90 : 10 : 90) in ein Glasrohr von 1 cm ⌀ und 20 cm Höhe einträgt und gleichmäßig preßt. Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgt in ~ 30 min durch langsames Aufgießen von 10 ml der unteren Phase des genannten Lösungsmittelgemisches. Mit 2mal je 4 ml Äthylacetat, das 1% Essigsäure enthält, wird eluiert. Das Eluat schüttelt man mit 5 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung und photometriert die wäßrige Phase nach 15 min bei ~ 400 mμ. Mit Silicagel gelingt die Trennung der Dinitrophenylhydrazone der KG von mehreren anderen Ketosäuren. Die Ergebnisse decken sich gut mit denen der Transmutasemethode von H. A. Krebs[3]. Brenztraubensäure gibt 2 isomere Dinitrophenylhydrazone, von denen eines instabil ist. E. Müller, Würzburg

Polyoxyverbindungen in sehr verdünnten Lösungen bestimmen R. Sargent und W. Rieman III[4], indem sie mit Dichromat oxydieren und das entstehende Cr^{III} in 50%iger Schwefelsäure photometrieren. Die Bestimmung des überschüssigen Dichromats mit Diphenylcarbazid bzw. direkt photometrisch gibt keine guten Ergebnisse. — *Ausführung.* 25 ml der Probelösung (Gehalt bis 1 mval) pipettiert man unter kräftigem Schwenken zu 25 ml Oxydationslösung (0,1 n Na-Dichromat in konz. Schwefelsäure). Die Lösung erwärmt sich dabei auf etwa 130° C. Es wird noch 15 min auf dem Wasserbad gekocht, dann abgekühlt und die Extinktion im Maximum bei 610 mμ (Beckman DU-Gerät) in 10 cm-Quarzküvetten (geringes Absorptionsvermögen) gegen eine gleichartig bereitete Blindlösung gemessen. Dichromat absorbiert hier sehr wenig. Die Methode wird an Dextrose (D-Glucose) und Na-Oxalat zunächst geprüft und dann auf *Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Glycerin, 1,2-Propylenglykol und 2,3-Butylenglykol* übertragen. Die Ergebnisse sind gut. Bei den 2 letztgenannten Substanzen stimmt die gefundene

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 126—128 (1956). Prairie Regional Lab., National Res. Council of Canada Saskatoon, Saskatchewan (Canada).

[2] J. Biochemistry (Tokyo) **42**, 367—373 (1955). Univ. Osaka (Japan).

[3] Biochemic. J. **50**, 606 (1950).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 381—385 (1956). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA)

Reduktionskapazität mit der theoretischen nicht überein, was auf eine nichtstöchiometrische Oxydation hindeutet. Trotzdem lassen sich diese Substanzen bestimmen, da der empirische Reduktionswert bei variierter Konzentration sehr konstant ist. Der Zeitbedarf für Zweifachbestimmung beträgt 30 min.

H. Specker

Die papierchromatographische Trennung von Zuckern und Zuckerphosphaten beschreiben H. S. Loring, L. W. Levy und L. K. Moss[1]. Man bringt 10 μl der Probelösungen mit 0,02—0,3 μMol der zu trennenden Substanzen auf Whatman Nr. 1- oder Schl. & Sch. Nr. 597-Papier und entwickelt nach bekanntem Verfahren innerhalb von 16—25 Std bei Raumtemperaur mit einer Lösung von 4 g Pikrinsäure in einer Mischung von 80 ml tert.-Butanol und 20 ml Wasser und trocknet die Chromatogramme 30 min lang an der Luft. Als Sprühreagens verwenden die Verff. frisch bereitete Mischung gleicher Teile von n Natronlauge und 95%igem Äthanol. Erhitzt man dann während 7—10 min auf 85° C, so erscheinen die Zucker, Zuckerphosphate bzw. ihre Zusetzungsprodukte mit Alkali als rötlichbraune Flecke (vermutlich Pikraminsäure), die einige Wochen lang haltbar bleiben. Die Arbeit enthält eine Tabelle mit den R_f-Werten der bekanntesten Zucker und deren Phosphaten.

K. Söllner

Zur Trennung von Zuckergemischen eignet sich nach G. Jayme und H. Knolle[2] die *Chromatographie* vorteilhaft *auf Glasfaserpapieren*. 15 min mit Chromschwefelsäure behandeltes, dann mit Wasser völlig säurefrei gewaschenes und schließlich luftgetrocknetes Glasfaserpapier der Firma Schl. & Sch. (amerikanische Fabrikate bewährten sich nicht) wird mit einer Mischung gleicher Teile von 0,1 m Lösungen von Phosphorsäure und Dinatriumhydrogenphosphat, die auf p_H 5 eingestellt ist, getränkt und an der Luft getrocknet. Man entwickelt absteigend mit der mobilen Phase Butanol-Aceton-Wasser (4 : 5 : 1) und erhält bei 1,5—2-stündiger Laufzeit bei 25° C gute Trenneffekte, wobei allerdings Mannose, Arabinose und Fructose bzw. Xylobiose und Glucose nur sehr geringe Verschiedenheiten ihrer R_f-Werte zeigen, so daß die Trennung dieser Zucker nicht gelingt. Die Sichtbarmachung der Flecke erfolgt durch Eintauchen der getrockneten Chromatogramme in eine ätherische Lösung von Anilinhydrogenphthalat. Die Flecke können photometriert werden.

K. Söllner

Die colorimetrische Bestimmung von N-Acetylaminozuckern mit p-Dimethylaminobenzaldehyd nach D. Aminoff, W. T. J. Morgan und W. M. Watkins[3] ist gegen p_H-Schwankungen, gegen die gleichzeitige Anwesenheit von Zuckern und Aminosäuren sowie gegen Magnesium-Ionen empfindlich. J. L. Reissig, J. L. Strominger und L. F. Leloir[4] haben die Methode durch die folgenden Abänderungen verbessert. Verwendet man einen verhältnismäßig konzentrierten Boratpuffer an Stelle des von Aminoff u. Mitarb. angegebenen Carbonatpuffers, so hält sich der p_H-Wert der Reaktionsmischung bei wechselnder Acidität der Analysenlösung besser konstant. Der Puffer besteht aus einer 0,8 m Lösung von Kaliumtetraborat, deren p_H-Wert man mit Kalilauge auf 9,1 erhöht. Beim Vermischen mit der Analysenlösung stellt sich der optimale p_H-Wert von 8,9 ein. Wenn man die Reaktion mit dem p-Dimethylaminobenzaldehyd statt bei Zimmertemperatur bei 36—38° C durchführt, erreicht die Färbung ihr Maximum statt nach 90—120 min schon nach 20 min. - *Ausführung.* Zu 0,5 ml Analysenlösung mit 0—0,2 μMol Acetylglucosamin

[1] Analyt. Chemistry **28**, 539—540 (1956). Univ. Stanford, Calif. (USA).

[2] Angew. Chem. **68**, 243—246 (1956). Techn. Hochsch. Darmstadt.

[3] Biochemic. J. **51**, 379 (1952).

[4] J. biol. Chemistry **217**, 959—966 (1955). Inst. Invest. Bioquim., Buenos Aires (Argentinien) und Nation. Inst. of Health, Bethesda, Md. (USA).

oder 0—0,6 µMol Acetylgalaktosamin gibt man 0,1 ml Boratpuffer (0,8 m $K_2B_4O_7$-Lösung, mit KOH auf pg 9,1—9,2 eingestellt[1], erhitzt 3 min im lebhaft siedenden Wasserbad, kühlt ab, fügt 3 ml Aldehydreagens hinzu (10 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 87,5 ml Eisessig + 12,5 ml 10 n Salzsäure gelöst und vor Gebrauch 1:9 mit Eisessig verdünnt), stellt genau 20 min in 36—38° C warmes Wasser, kühlt schnell auf ungefähr 20° C ab und mißt unverzüglich die Absorption bei 544 oder besser bei 585 mµ (bei der höheren Wellenlänge stören Begleitsubstanzen weniger). Gleichzeitig setzt man eine Blindbestimmung und einen Standard mit bekannter Acetylaminozuckermenge an. — Gegenüber der ursprünglichen Methode ergibt die abgeänderte bei Acetylglucosamin etwa die doppelte, bei Acetylgalaktosamin sogar die 3—4fache Farbstärke. Trotzdem ist die Färbung bei Glucosederivaten immer noch fast 3mal so stark wie bei Galaktosederivaten. — Eine äquimolare Mischung von Glucose und Lysin ruft bei der Originalmethode eine 45mal so starke Störfärbung hervor wie bei der verbesserten. — Magnesium-Ionen in 0,03 m Lösung schwächen die Färbung zu 67% bei der alten, aber nur zu 2% bei der neuen Methode. Das verbesserte Verfahren läßt sich auch im Mikromaßstab mit $^1/_{10}$ aller Mengen durchführen und gestattet dann noch die Bestimmung von $3 \cdot 10^{-12}$ Mol N-Acetylglucosamin.

F. Neumann

Eine Methode zur papierchromatographischen Trennung und Bestimmung von Uronsäuren geben F. G. Fischer und H. Dorfel[2] an. Nach eingehenden Untersuchungen über das Verhalten der in Frage stehenden Verbindungen, vor allem auch über die Fähigkeit, Lactone zu bilden, und über die Einwirkung der Säurehydrolyse auf Polyuronide, bei der unter Umständen bis zu 50% der Galakturonsäure verlorengehen können, kommen Verff. zu folgendem *Verfahren*: Zur Untersuchung gelangen Glucuronsäure, Galakturonsäure, Mannuronsäure, Guluronsäure, 2-Keto- und 5-Ketogluconsäure, Glucuron, Mannuron und Guluron sowie die Diuronsäuren aus Zuckerrübenpektin, Alginsäure, Tragacanth, Hyaluronsäure und Heparin. Die Untersuchungslösungen müssen mindestens 0,05%, besser 0,1—0,5% jeder Uronsäurekomponente enthalten. Alkalisalze stören die Chromatographie und dürfen daher nur in einer Konzentration von ~ 0,3 m vorhanden sein. Daher müssen die Mineralsäuren aus Hydrolysaten wegen der späteren Alkalisierung zur Hydrolyse der Lactone vollständig entfernt werden. Bei Salzsäure geschieht das erst durch Vakuumdestillation und dann durch Zusatz der berechneten Menge Silbercarbonat. Ein Überschuß von Silber ist wegen späterer Reduktion schädlich. Schwefelsäure entfernt man mit der berechneten Menge Calciumcarbonat. Bariumsalze sind ungeeignet, da Galakturonsäure als Bariumsalz mitgerissen wird. Hydrolysen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure führt man in zugeschmolzenen Röhrchen durch und entfernt die Säuren direkt mit Silbercarbonat oder Calciumcarbonat. Die so behandelten Lösungen enthalten die lactonisierenden Uronsäuren zum Teil als Urone (2-Keto- und 5-Ketogluconsäure bilden keine Lactone). Durch 0,1 n Natronlauge oder bei Anwesenheit von pufferenden Substanzen durch 1 n Natronlauge werden die Urone quantitativ in die Uronate verwandelt. Zusatz der Lauge unter Anwendung eines Puffergemisches[3]. Nach Neutralisieren mit 2 n Essigsäure sind die Lösungen chromatographierbar. Die chromatographische Trennung erfolgt nach F. G. Fischer und H. Dorfel[4, 5] auf Whatman-Paper Nr. 1. Es werden 2 cm lange Startstriche mit 5—50 µl Analysen- und Vergleichslösungen (diese in 2—3fach gestaffelter Menge, etwa 1 : 2 : 4) alternierend aufgetragen. Zur Trennung

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **301**, 224—234 (1955). Univ. Würzburg.

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **297**, 164 (1954); vgl. diese Z. **148**, 310 (1955/56).

[3] Biochem. Z. **324**, 544 (1953).

der Uronsäuren im Durchlaufchromatogramm dient ein Gemisch aus Pyridin-Essigester-Eisessig-Wasser (5 : 5 : 1 : 3), und zur Dampfsättigung befindet sich am Boden des Gefäßes ein Gemisch aus Pyridin-Essigester-Wasser (11 : 40 : 6). Urone lassen sich gut mit Pyridin-Essigester-Wasser (11 : 40 : 6) trennen. Die Papiere müssen 2 Std im Ventilatortrockenschrank bei 40° C zur vollständigen Entfernung der Essigsäure getrocknet werden, da diese die Formazanbildung stören würde. Die Entwicklung der Farbflecken, ihre photometrische Auswertung, die graphische Ermittlung der Leerwerte und die Ausrechnung erfolgt nach [1]. Die maximale Streuung beträgt 5%, die mittlere 1,5%. Einzelheiten sind in der Arbeit ausführlich angegeben, und die Ergebnisse, so unter anderem die relativen Reduktionswerte von Uronsäuren und Uronen bei der Formazanbildung (bezogen auf Glucose = 1), sind in Tabellen zusammengestellt. E. Müller, Würzburg

Über den mikroanalytischen Nachweis des Lignins gibt K. Kratzl[2]. eine Literaturübersicht unter besonderer Berücksichtigung seiner eigenen Arbeiten. Zu den wenigen seit langem bekannten, noch ziemlich unvollkommenen Zuordnungsmerkmalen eines Stoffes zum Lignin, wie Unlöslichkeit in Mineralsäuren, Methoxylgehalt, unterschiedliche Anfärbbarkeit von Holzschnitten oder Farbreaktionen des Holzes (z. B. mit Phloroglucin-Salzsäure), sind in neuerer Zeit eine größere Zahl von weiteren chemischen und physikalischen Erkennungsmethoden hinzugetreten, u. a. die Absorption im UV und UR, der oxydative Abbau zu aromatischen Oxyaldehyden (z. B. Vanillin) und die verhältnismäßig milde wirkende Äthanolyse zu einfachen, gut definierten Phenylpropanderivaten. Diese Methoden sind nach und nach in den Mikromaßstab übertragen worden, so daß sich nunmehr auch in winzigen Materialmengen die Anwesenheit von Lignin einwandfrei nachweisen läßt.

F. Neumann

Über den Nachweis und die Unterscheidung ein- und mehrwertiger Phenole auf dem Papierchromatogramm berichtet K. Herrmann[3]. Die Chromatogramme (Schl. & Sch. Nr. 2043 bM) wurden bei 20° C unter Verwendung von 15%iger Essigsäure oder Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5) als beweglicher Phase in üblicher Weise aufsteigend entwickelt. Die R_f-Werte homologer Phenole nahmen dabei in beiden Lösungsmitteln mit steigender Zahl der Hydroxylgruppen ab[4]. Durch geeignete Farbreaktionen ist es in gewissem Umfange möglich, über die Zahl und Stellung der phenolischen Hydroxylgruppen Aussagen zu machen. Alle 1,2- und 1,4-Dioxybenzolderivate und die entsprechenden 3-wertigen Phenole geben mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine positive Reduktionsprobe, durch Besprühen mit 2%iger Phosphormolybdänsäurelösung oder mit Phosphorwolframsäurelösung nach Folin-Denis und Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf die noch feuchten Chromatogramme oder besser Entwicklung mit 0,5 n methanolischer Kalilauge entstehen blaue bis blaugrüne Farbflecke. Andere Phenole bilden dabei nur schwachgefärbte Verbindungen. Mit 1%iger methanolischer Eisen(III)-chloridlösung bilden zahlreiche 1,2-Di- und 1,2,3,-Trioxybenzolderivate grüne bis blaue zum Teil in das Grau gehende Farbverbindungen. Eine Unterscheidung der 2- und 3-wertigen Phenole ist auf Grund dieser Reaktion jedoch nicht möglich. Zur Unterscheidung von 1,2-Di- und 1,2,3-Trioxybenzolderivaten kann man ein Reagens benutzen, das 2 g Natriumnitrit und 2,5 g Essigsäure in 100 ml Methanol oder Aceton enthält. Das Nitrit wird in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung

[1] Vgl. Fußnote [2] S. 301.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 159—170. Univ. und Holzforsch.-Inst. Wien.

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 56—61 (1956). Univ. Halle-Wittenberg.

[4] Bate-Smith, E. C., u. R. G. Westall: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **4**, 427 (1950).

mit Methanol (Aceton) verdünnt und zuletzt mit der Essigsäure versetzt. Die trokkenen Chromatogramme werden mit dem Reagens besprüht, rasch an der Luft getrocknet und sofort danach mit 0,5 n methanolischer Kalilauge entwickelt. Dabei weisen die 1,2-Dioxybenzolderivate rote und die 1,2,3-Trioxybenzolderivate unspezifische braune Flecke auf. Das Mengenverhältnis von Natriumnitrit und Essigsäure ist wichtig. Beim Besprühen der Chromatogramme mit Nitritreagens dürfen nur schwache Färbungen auftreten, aus denen erst beim Entwickeln mit 0,5 n methanolischer Kalilauge spezifische Farbflecke entstehen. Andernfalls läßt sich kein eindeutiges Ergebnis erzielen. Die Natriumnitritreaktion wurde mit einer großen Zahl homologer Phenole (z. B. Phenolcarbonsäuren, Phenolaldehyden oder Oxyzimtsäuren) sowie solchen aus verschiedenen Verbindungsgruppen, u. a. Cumarinen, Aminosäuren, Tropolonen, Alkaloiden und auch mit dimeren Substanzen, z. B. Lignanen durchgeführt. Bei Anwendung von UV-Licht erscheinen die Flecke von Kaffeesäure und ihrem Äthylester, von Trioxyzimtsäure und Aesculetin leuchtend hellblau, von Ferulasäure, Aesculin und Salicylsäure leuchtend blau, von Ellagsäure schwach rotbraun und von Purpurogallin und Purpurogallincarbonsäure dunkelviolett. — Die Originalarbeit enthält für zahlreiche untersuchte Substanzen in Tabellenform Angaben über das Verhalten bei den verschiedenen Nachweisreaktionen sowie die festgestellten R_f-Werte in den beiden Lösungsmitteln.

K. Machner

Einen selektiven Halbmikronachweis von p-Chlorphenol gründet K. Praeger[1] auf die Umsetzung dieser Verbindung mit *Phthalsäureanhydrid* in Gegenwart konz. Schwefelsäure zu *1,4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin)*, dessen alkalische Lösung violettrot gefärbt ist und intensiv blau fluoresciert. Blaue Fluorescenz zeigen auch *p-Chlorbenzolsulfosäure-p-chlorphenylester* und *o-Benzyl-p-chlorphenol*, die ebenso wie p-Chlorphenol in Desinfektionsmitteln eingesetzt werden. p-Bromphenol, o-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, Chlorkresol, Chlorxylenol usw. liefern die geschilderte Reaktion nicht. Im Gemisch mit anderen Phenolen bzw. Chlorphenolen sind 0,2 mg p-Chlorphenol leicht zu erkennen, wenn folgende *Arbeitsweise* eingehalten wird: Etwa 20 mg (1 Tropfen) des Chlorphenolgemisches erhitzt man im Reagensglas mit 50 mg Phthalsäureanhydrid und 0,5 ml konz. Schwefelsäure 5 min lang auf 200° C. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 5 ml Wasser, alkalisiert mit 15 ml 2 n Kalilauge und betrachtet im filtrierten UV-Licht.

H. Freytag

Eine colorimetrische Mikromethode zur quantitativen Bestimmung von Pentachlorphenol beschreiben J. Erkama und A. Laamanen[2] für Mengen von 20 bis 200 μg/ml. Pentachlorphenol wird zu Chloranil oxydiert, das mit Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan eine blaue Verbindung mit Absorptionsmaxima bei 600 mμ und 415 mμ gibt. Bei p_H 4,6—5,2 ist die blaue Farbe mehrere Stunden stabil. — *Verfahren.* Aus einer Lösung mit 20—200 μg Pentachlorphenol wird dieses durch Ansäuern mit 10%iger Salzsäure ausgefällt und durch 2malige Extraktion mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbad fügt man 0,05 ml konz. Salpetersäure hinzu, erhitzt 1 min auf dem siedenden Wasserbad, fügt 0,04 ml gesättigte Harnstofflösung hinzu und vermischt mit 0,2 ml 0,5%iger Lösung von Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan in Alkohol. Nach gutem Durchschütteln versetzt man mit 1 ml gesättigter Natriumacetatlösung und löst den blaugrünen Niederschlag in 4 ml 5%iger Essigsäure. Die Absorption der Lösung kann mit einem Klett-Summerson-Photometer unter Verwendung von Filter 60 gemessen und mit Hilfe von Vergleichskurven ausgewertet werden.

Hildegard Pluskal

---

[1] Pharmazie **10**, 733 (1955). VEB Fettchemie, Karl-Marx-Stadt (Chemnitz).

[2] Suomen Kemistilehti, Ser. B, **29**, 37—39 (1956). Univ. Helsinki (Finnland).

Amine und Phenole kann man nach einer von H. WACHSMUTH[1] mitgeteilten Übersicht mit einer Reihe von Reagentien nachweisen und zum Teil auch unterscheiden, die durch die Amine bzw. Phenole zu gefärbten Verbindungen reduziert werden. Die Reagentien sind: Gemisch von Eisen(III)-chlorid und Kaliumhexacyanoferrat(III), Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure nach FOLIN, Kaliumjodomercurat, Jodsäure, Eisen(III)-o-phenanthrolin und ein Kupfercyanidreagens. Die Arbeit enthält zahlreiche Einzelangaben über das Verhalten folgender Stoffe gegenüber diesen Reagentien: *Dioxyphenylalanin, Adrenalin, Adrenalon, Noradrenalin, Sympathol, Ephedrin, Hordenin, Tyramin, Tyrosin; α- und β-Naphthol, α- und β-Naphtylamin, Resorcin, p-Aminosalicylsäure, Polyphenole.*

H. FREYTAG

Zur polarographischen Bestimmung von 2-Cyanopyridin geben J. M. S. JARVIE, R. A. OSTERYOUNG und G. J. JANZ[2] als *Arbeitsvorschrift* an: Die 0,2—1,2 · 10^{-3} m Lösung wird aus 10^{-2} m Stammlösung in Äthylalkohol hergestellt, indem eine entsprechende Menge in 50 ml 0,2 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung aufgenommen und mit Äthylalkohol zu 100 ml ergänzt wird. Mit konzentrierter Natronlauge wird auf einen p_H-Wert zwischen 5 und 6 eingestellt, dann wird 15 min mit Stickstoff durchperlt und schließlich polarographiert ($t = 2{,}4$ sec, $m = 3{,}06$ mg/sec in Wasser bei offenem Stromkreis und bei 56,2 cm Hg-Säule). Die einzige Stufe bei $E_{1/2} = 1{,}35$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode wird ausgewertet. Die übliche Genauigkeit wird erreicht; der Mechanismus der Reduktion ist noch ungeklärt.

K. CRUSE

Einen Mikrogrammnachweis von 3-Hydroxyflavonen mit aromatischen Diarylborsäuren beschreibt R. NEU[3]. Tetraphenyldiboroxyd und sein Homologes, Tetra-p-tolyl-diboroxyd, reagieren mit 3-Hydroxyflavonen unter Auftreten einer charakteristischen Bathochromie, verbunden mit einer Fluorescenz. So lassen sich mit einer 0,5%igen Lösung von Tetraphenyldiboroxyd in Methanol noch 0,1 μg Morin und 1 μg Quercetin nachweisen. Der Zusatz einer langkettigen quartären Ammoniumverbindung steigert die Empfindlichkeit und läßt noch 0,5 μg Quercetin erkennen.

K. WAGNER

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Festigkeitsmessungen an Lebensmitteln. N. WOLODKEWITSCH[4] berichtet über die Spaltmethode, die bei faserfreien oder kurzfaserigen Lebensmitteln (Erdbeeren, Bananen, Pflaumen, Aprikosen, Emmentaler Käse, Kartoffelbrei u. a.) zur Bewertung der Konsistenz herangezogen werden kann. Das Verfahren besteht im Prinzip darin, daß eine zylindrische Hülse mit dem zu prüfenden Lebensmittel unter Vermeidung von Hohlräumen gefüllt wird. In das Lebensmittel wird nun ein Stempel, dessen Durchmesser etwas kleiner ist als der der Hülse langsam, mit einer konstanten Geschwindigkeit fast bis zum Boden der Hülse eingedrückt, wobei das Versuchsmaterial durch den Spalt zwischen Hülsenwand und Stempelkante entweicht.

---

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S., **10**, 300—307 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 264—265 (1956). Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N.Y. (USA).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1169—1174. Fa. Dr. W. Schwabe, Karlsruhe.

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 261—272 (1956). Bundesforsch.-Anst. f. Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe.

Als Maß für die Festigkeit von Lebensmitteln wird die mittlere Kraft angenommen, die zur Bewegung des Stempels aufgebracht werden muß. Die Einzelheiten der Methode und des Apparates sind aus dem Original zu entnehmen. H. MEYER

Über die Bestimmung von Spurenelementen in Nahrungsmitteln referiert L. TRUFFERT[1] das Ergebnis einer Kommissionssitzung der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (Zürich, 1955). Danach sollen für Schiedsanalysen international anzuerkennende Methoden ausgewählt werden, welche spezifisch sein und reproduzierbare Ergebnisse liefern sollen, aber nicht unbedingt Schnellmethoden zu sein brauchen. Etwaige spätere Verbesserungen sollen nicht sofort bei Schiedsanalysen angewendet, sondern erst der Kommission vorgelegt werden. Für den gedachten Zweck erscheinen emissionsspektrographische Methoden nicht zweckmäßig; auch polarographische kommen vorerst nicht in Betracht, weil die meisten behördlichen und industriellen Laboratorien damit noch nicht arbeiten. Zunächst werden vorzugsweise solche Methoden geprüft werden, die sich organischer (Farb)-Reagentien bedienen. Den praktischen Arbeiten müssen jeweils sorgfältige Literaturstudien vorausgehen. Als erstes sind Methoden zur Bestimmung von Blei, Zinn, Quecksilber und Zink in Aussicht genommen. Zur Zerstörung der organischen Substanz erscheint die nasse Oxydation mit Salpetersäure und Schwefelsäure am geeignetsten; die trockene Veraschung kann Verluste verursachen, ausgenommen beim Blei, falls die Temperatur 500° C nicht übersteigt. Zur Bleibestimmung sollen Dithizonmethoden geprüft werden; zur Kupferbestimmung untersucht die Kommission bereits eine mit Komplexon und Carbaminat arbeitende Methode.

F. NEUMANN

Das Weender-Verfahren[2] zur Bestimmung der Rohfaser in Futter- und Nahrungsmitteln kann nach M. GILLY[3] dadurch verbessert werden, daß man nach jedem Aufschluß genau neutralisiert. Einzelne Waschungen und Ausschleuderungen können dann eingespart werden. Die neue Arbeitsweise gibt mit der Originalmethode sehr gut übereinstimmende Werte; die Reproduzierbarkeit der Resultate ist besser als bei dem Originalverfahren. — *Ausführung.* 1 g Probe wird genau 30 min unter Rückfluß mit 100 ml 1,25%iger Schwefelsäure gekocht; in Abständen von je 5 min wird durchgeschüttelt. Anschließend zentrifugiert man und saugt die überstehende Lösung weitgehend ab. Man neutralisiert den Rückstand zunächst mit 2,5%iger Natronlauge gegen Bromthymolblau (5 Tropfen einer 1%igen Lösung), bringt ihn unter Nachwaschen wieder in den Kolben und stellt auf p_H 7 (Indicatorpapier) ein. Darauf wird nochmals 4 min zentrifugiert und die überstehende Lösung bis auf 20 ml abgesaugt. Man spült den Rückstand mit 30 ml Wasser quantitativ in den Kolben, gibt 50 ml 2,5%ige Natronlauge zu und kocht genau 30 min unter Rückfluß. Anschließend wird wieder 4 min zentrifugiert, die überstehende Lösung weitgehend abgesaugt und mit 1,25%iger Schwefelsäure in der bereits beschriebenen Weise neutralisiert. Man filtriert durch einen Alundumtiegel RA 98 und wäscht 5mal mit kochendem Wasser aus. Der Rückstand wird 15 Std bei 103° C getrocknet, gewogen, dann 2 Std bei 700° C (Elektro-Ofen) geglüht und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gehalt an Rohfaser. K. GASSNER

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Sorbinsäure in verschiedenen Lebensmitteln berichten F. H. LUCKMANN und D. MELNICK[4]. Eine schon früher

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 542—543 (1955).

[2] Landwirtsch., Versuchsstat. **115**, 37 (1933).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 53—56 (1956). Maison Sanders, Juvisy (Frankreich).

[4] Food Res. **20**, 649—654 (1955). The Best Foods, Inc., Bayonne, N. J. (USA).

veröffentlichte Methode zur Bestimmung von Sorbinsäure in Käse und Käseeinwicklern[1] wird auf andere Lebensmittel übertragen. — Die Sorbinsäure wird mit dem Wasser aus der zu untersuchenden Probe abdestilliert. Ein Zusatz von Magnesiumsulfat macht die Destillation wirkungsvoller. In dem Destillat wird die Sorbinsäure auf Grund ihrer charakteristischen Absorptionskurve im UV-Gebiet mit dem starken Absorptionsmaximum bei 255—260 mμ identifiziert. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Messung bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Für die reine Sorbinsäure ist $E\,{}^{1\,\%}_{1\,cm} = 2200$. Vor der Messung wird der p_H-Wert des Destillates mit Schwefelsäure auf etwa p_H 4,5 eingestellt. Die Einwaage der Probe soll möglichst klein sein (1—3 g). Um die notwendige Empfindlichkeit zu erreichen, soll man möglichst wenig verdünnen. Für die Absorption von Fremdstoffen wird eine Korrektur angebracht. H. Meyer

Zur Bestimmung von Glucose, Maltose, Dextrinen und sonstigen vergärbaren Oligosacchariden haben K. Täufel und K. Müller[2] die Methode von S. C. Pan, L. W. Nicholson und P. Kolachow[3] so abgeändert, daß es bei Verwendung von Bäckerhefe möglich ist, Glucose in $^1/_4$ Std, Maltose in 2 Std und die übrigen vergärbaren Oligosaccharide innerhalb von 6 Std zu vergären. Bei Anwesenheit von Lactose ist die Methode nicht anwendbar, da Hefe Lactose nicht vergärt. Angewandt wurde die neue Methode zur differenzierenden *Analyse von Stärkehydrolysaten*. Während die Werte für Maltose und die vergärbaren Oligosaccharide Näherungswerte darstellen, sind die für Glucose und Dextrine (die Summe des durch Saccharomyces cerevesiae Unvergärbaren) als exakt zu betrachten. — *Ausführung. Hefe.* 500 g käufliche Bäckerhefe werden in etwa 1,5 l Wasser feinst verteilt, auf der Nutsche abgesaugt und unter mehrmaligem Aufgeben von viel Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser kein Reduktionsvermögen mehr zeigt. Die Hefe wird abgepreßt und ist, im Eisschrank aufbewahrt, 2 Wochen lang verwendbar. — *Zur Ermittlung der Gesamtdextrine* werden 300 ml einer 3%igen Stärkesiruplösung mit 15 g der gereinigten Hefe in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit je 0,3 g primärem Kaliumphosphat und primärem Ammoniumphosphat versetzt. Man verschließt mit einem doppelt durchbohrten Stopfen mit 2 Glasröhren. Die eine wird an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und auf die zweite (bis auf den Boden des Gefäßes reichend) wird zur Vermeidung von Luftinfektionen ein Jenaer Bakterienfilter aufgesetzt. Dieser Ansatz wird in einen Thermostaten (30° C) gebracht. Es ist ständig Luft durchzusaugen. Innerhalb 6 Std sind alle gärfähigen Zucker vergoren. Um den Verlust an Verdunstungswasser auszugleichen, ist der Kolben vor und nach der Vergärung zu wägen und wieder auf das Ursprungsgewicht zu bringen. In einem aliquoten Teil wird nach dem Abzentrifugieren der Hefe das Reduktionsvermögen der Dextrine vor und nach ihrer Hydrolyse (1,5 Std bei 100° C in 3%iger Salzsäure) bestimmt. Der Reduktionswert der Hefen ist unter den gleichen Bedingungen zu ermitteln und zu berücksichtigen. — Um die *Glucose* zu bestimmen, mißt man den Rückgang des ursprünglichen Reduktionswertes nach 15 min Luftdurchsaugen oder Rühren (100 U/min) einer 1%igen Stärkesiruplösung unter Zusatz von Hefe bei p_H 7. Der Kolben steht wieder im Thermostat von 30° C. In einem zweiten, gleichen Ansatz, jedoch bei p_H 5,2, werden innerhalb von 2 Std *Maltose* und Glucose vollständig abgebaut. Aus der Differenz der Reduktionswerte ist der Maltosegehalt zu errechnen. H. Meyer

[1] Melnick, D., u. F. H. Luckmann: Food Res. **19**, 20 (1954).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 272—284 (1956). Inst. Ernährungsforsch. Potsdam-Rehbrücke.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 231 (1953); vgl. diese Z. **142**, 152 (1954).

Zur qualitativen Prüfung der für die Schönung von Getränken verwendeten Gelatinen ist nach den Untersuchungen von H. RENTSCHLER und F. HAUSER[1] besonders die Bestimmung des Tannin-Fällungsvermögens nach H. TRUNKEL[2] geeignet. Es wird ausgedrückt durch die Menge eines völlig reinen, in Alkohol löslichen Tannins, welche von 1 g der getrockneten Gelatine gefällt werden kann. Hierzu werden zunächst 0,5—1,0%ige Lösungen der zu prüfenden Gelatine hergestellt. In einem ersten Versuch werden 5 ml dieser Gelatinelösung mit steigenden Mengen (1—5 ml) einer 1%igen Tanninlösung versetzt. Man mischt unter Schütteln, läßt 15 min stehen, filtriert unter Verwendung von Asbest glanzhell und prüft die klaren Filtrate mit NESSLERS Reagens. Beim Auftreten einer Trübung kann auf die Anwesenheit überschüssiger Gelatine geschlossen werden. Zur genauen Ermittlung wird dann eine neue Reihe angesetzt, bei der die Zusätze an Tanninlösung zu den 5 ml Gelatinelösungen um jeweils 0,1 ml ansteigen. Diejenige Probe mit dem höchsten Tanninzusatz, welche nach Zugabe von NESSLERS Reagens noch glanzhell bleibt, ist maßgebend. Das Tannin-Fällungsvermögen steht nicht mit dem Glutingehalt der Gelatinen in Zusammenhang. L. ACKER

Zur Bestimmung des Glycerins in Traubensaft, Wein und Dessertwein empfehlen H. GROHMANN und F. H. MÜHLBERGER[3] das Verfahren, bei welchem das Glycerin nach der SKRAUPschen Synthese in Chinolin übergeführt wird. Unter Anlehnung an die Arbeitsweise von O. REICHARD und H. GSPAHN[4] gelingt die Chinolinbestimmung in Gegenwart eines Anilinüberschusses beim Vorliegen von 10—230 mg Chinolin mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,76%. Die Methode versagt, wenn die Untersuchungsprobe weniger als 10 mg Glycerin enthält, weshalb beim Vorliegen geringer Glycerinmengen ein Glycerinzusatz von genau 12 mg empfohlen wird, um den Glyceringehalt in den meßbaren Bereich zu bringen. Sofern die zu untersuchenden Getränke mehr als 20 g/l unvergorenen Zucker enthalten, müssen sie entzuckert werden. — *Arbeitsweise. 1. Entzuckerung.* In einen 100 ml-Meßkolben, der eine Anschlämmung von 10 g sehr fein zerriebenem $Ba(OH)_2$ und 30 ml Methylalkohol enthält, läßt man unter ständigem Schwenken aus einer Pipette 40 ml der zu untersuchenden Lösung rasch eintropfen. Bei Proben mit mehr als 180 g/l Zucker sind 15 g $Ba(OH)_2$ erforderlich. Nach 10 min langem Stehen spritzt man wenig 96%igen Alkohol zu, mischt durch und temperiert 20 min bei 20° C, entfernt die Gasblasen aus der Fällung und füllt mit Alkohol bis zur Marke auf. Nach 1stündigem Stehen kann filtriert werden. 50 ml Filtrat dunstet man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad vorsichtig ein (Sieden vermeiden!) und spült den Rückstand mit Wasser in ein 50 ml-Meßkölbchen, das nach dem Temperieren bis zur Marke aufgefüllt wird. — *2. Überführung des Glycerins in Chinolin.* 10 ml der entzuckerten Probe oder 10 ml Wein mit einem Zuckergehalt unter 20 g/l oder — sofern ein geringer Glyceringehalt zu erwarten ist — 10 ml der entzuckerten Probe mit 1 ml Glycerinstammlösung (12 mg Glycerin enthaltend) werden in einem 250 ml-Kjeldahl-Kolben (Maße im Original) mit 2,0 g Anilinsulfat, 0,5 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium und 11,0 ml konz. H_2SO_4 gemischt und nach dem Aufsetzen eines Steigrohres über einem Pilzbrenner (Drahtnetz) 2 Std im leichten Sieden gehalten. Anschließend verdünnt man mit 15 ml Wasser und kühlt unter fließendem Wasser ab. — *3. Isolierung und Bestimmung des Chinolins.* Das Chinolin

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **56**, 405—414 (1955). Eidg. Versuchsanst. Wädenswil (Schweiz).

[2] Biochem. Z. **26**, 458 (1920).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 177—189 (1956). Pfälz. Landw. Versuchsstat. u. Chem. Untersuchsanst., Speyer.

[4] Diese Z. **141**, 252 (1954).

wird aus dem Kjeldahl-Kolben nach langsamer Zugabe von 40 ml 70%iger Kalilauge mit Wasserdampf abdestilliert (100 ml Destillat in 35—45 min). Das Destillat wird in einem 250 ml-Becherglas in 10 ml 7%iger Salzsäure aufgefangen und unter Rühren mit 15 ml Kaliumquecksilberjodid-Reagens (vgl. Fu.[4], S. 307) versetzt. Man tropft dann 2,5%ige $HgCl_2$-Lösung zu, bis der an der Eintropfstelle entstehende rote Niederschlag nur noch langsam verschwindet und die Fällung eine satt- bis fahlgelbe Färbung angenommen hat. (Orangefärbung vermeiden!) Nach 30 min wird in einen 1 G3-Glasfiltertiegel filtriert und mit mit Chinolinquecksilberjodid gesättigtem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag kann nach dem Trocknen bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz gewogen werden. — *4. Berechnung.* Man findet die Menge Glycerin in Grammen/Liter Untersuchungsflüssigkeit bei Proben mit weniger als 20 g/l Zucker, indem man das Niederschlagsgewicht mit dem Faktor 11,9, bei Proben mit mehr als 20 g/l Zucker mit dem Faktor 29,8 multipliziert. Sofern der Probe ein Glycerinzusatz gemacht wurde, ist der Eichwert in Abzug zu bringen.

J. Koch

Der Nachweis von Thujon in alkoholischen Getränken (Wermut, Anisbranntwein usw.) erfolgt nach B. R. Cortina und A. L. Montes[1] mit Hilfe der aufsteigenden Papierchromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Thujon kann auf diese Art auch von Anethol, Fenchel-, Anis- und Dill-Essenzen unterschieden werden. Die Unterscheidung von Ysopessenzöl gelingt durch Chromatographie an einer Säule aus Kieselsäure und Bentonit. — *Ausführung.* 50 ml des Getränkes werden mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung und 25 ml Petroläther (Siedepunkt unter 60° C) versetzt und ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit 5 ml der 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung nach Shriner und Fuson (The Systematic Identification of Organic Compounds, London 1946, S. 188/9) und 5 ml Alkohol versetzt. Nach Entfernen des Äthers und Ruhen über Nacht wird filtriert und der Niederschlag getrocknet. Der Niederschlag sieht orangerot aus. Der Niederschlag in 2 ml einer Mischung aus 2 Volumteilen Petroläther (Siedepunkt 70—90° C) und 1 Volumteil Benzol gelöst wird zur Papierchromatographie verwandt. Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgt mit Ligroin. Die orangegelb gefärbte Bande läßt sich über Tage hin gut erkennen. Bis herab zu 1 mg-% Thujon lassen sich so erkennen.

Irmgard Pfitzer

Auf den Nachweis einiger unzulässiger Zusätze in Kornbranntwein weist W. Deckenbrock[2] hin. Neben der papierchromatographischen Untersuchung auf Weinbrandtypagestoffe, sowie Vanillin, Äthylvanillin und Cumarin nach K. G. Bergner und H. Sperlich[3] oder G. Grohmann und F. H. Mühlberger[4] wird die papierchromatographische Untersuchung der in Äther unlöslichen Stoffe gefordert. Hierzu wird die Methode von L. Acker, W. Diemair und D. Pfeil[5] empfohlen, die alle Zuckerarten und Dextrine erkennen läßt. — *Ausführung.* 100 ml Kornbranntwein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, der Rückstand wird in 1 ml Wasser aufgenommen. Zur Chromatographie werden 5 μl angewandt. (Höhere Extraktwerte erfordern mehr Wasser.) Mit einer Lösung von 10 μg Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker fertigt man ein Leitchromatogramm an. Reine ungefärbte Kornbranntweine geben keine Zuckerreaktion.

[1] An. Asoc. quím. argent. **42**, 213—222 (1954). Facultad de Ciencias Exactoas y Naturales, Buenos Aires (Argentinien).

[2] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **52**, 116—119 (1956). Fachlab. Spirituosenind., Lüdinghausen/Westf.

[3] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **47**, 134 (1951).

[4] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **50**, 183 (1954); vgl. diese Z. **145**, 121 (1955).

[5] Stärke **6**, 241 (1954); vgl. diese Z. **148**, 238 (1955/56).

Gefärbte Erzeugnisse enthalten jedoch Dextrine und die drei genannten Zuckerarten. Bei Lagerung von Kornbranntwein in frischen Limousin- und Eichenholzfässern können Stoffe aufgenommen werden, die an einen unzulässigen Zusatz erinnern. Bei der Lagerung in Südweinfässern und bei der Verwendung von Zuckercouleur werden Kornbranntweine zuckerhaltig. J. Koch

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Ölgehaltes und der Jodzahl von ölhaltigen Samen beschreiben A. R. S. Kartha, A. S. Sethi und K. C. Gulati[1]. Das Verfahren beruht auf der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel: 0,3—0,5 g Probe werden mit 2–3 g Natriumsulfat und 2 g Glaspulver (Pyrex mit Salzsäure gewaschen), pulverisiert und mit 8—10 ml Tetrachlorkohlenstoff 2—3 min in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben unter Rückfluß gekocht. Der Extrakt wird durch eine Glasfritte filtriert und auf 25 ml aufgefüllt. 5 ml werden zur Bestimmung des Ölgehaltes 1 Std im Vakuumofen auf 100° C erhitzt und anschließend gewogen. In einem weiteren aliquoten Teil wird eine Jodzahlbestimmung nach Hanuš durchgeführt. K. Gassner

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von nichtkonjugierten Doppelbindungen in ungesättigten Fetten und Ölen unter Verwendung von Hypochloritreagens wurde von S. Mukherjee[2] entwickelt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß kein eigentliches Fettlösungsmittel zur Anwendung kommt und in wäßrigem Medium gearbeitet wird. Eine Reaktionsdauer von 4—5 min genügt, um genaue Jodzahlwerte zu erhalten. Temperaturänderungen zwischen 20 und 40° C haben keinen Einfluß auf die Resultate. — Wie durch vergleichende Untersuchungen mit den Methoden von Wijs, Hanuš, Rosenmund-Kuhnhenn und Benham-Klee an verschiedenen Ölen wie Cocosnußöl, Butterfett, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnußöl, Öl vom schwarzen Senf, Baumwollsamenöl, Leinsamenöl, Tungöl (Holzöl) sowie an Ölsäure und Linolsäure gezeigt wird, werden sowohl mit trocknenden als auch nicht trocknenden Ölen, mit Ausnahme des Tungöls, genaue Ergebnisse erhalten. Auch der Sättigungsgrad der Öle beeinflußt das Ergebnis nicht. Nur im Falle des Ricinusöls tritt, wenn die Reaktionszeit 1 Std überschreitet, eine sekundäre Reaktion ein. Die HOCl-Methode stimmte am besten mit der Hanuš- und Benham-Klee-(modifizierte Rosenmund-Kuhnhenn-)Methode überein. Das Verfahren nach Wijs gab leicht erhöhte Werte. Für Tungöl wurden mit der vorgeschlagenen Methode höhere Werte als mit der Wijs- und Rosenmund-Kuhnhenn-Methode und niedrigere Werte als mit der Benham-Klee-Methode gefunden. — *Ausführung.* Die Einwaagen richten sich nach der Jodzahl (JZ); für JZ unter 50, 50 bis 100, 100—150, über 150 werden eingewogen 500—1000, 150—300, 120—150 bzw. 100—120 mg Fett oder Öl. Man versetzt die Einwaage in 500 ml Glasstopfenflaschen mit 10 ml Eisessig, schüttelt kräftig, um das Öl zu lösen oder in der Säure zu suspendieren und gibt 25 ml 0,1 n Natriumhypochloritreagens zu (s. unten). Nach gründlichem Schütteln läßt man 4—5 min bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen, fügt dann 20 ml 15%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert 1 min später mit 0,1 n Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indicator. Die Blindwertbestimmung ist gleichzeitig durchzuführen. — *Hypochloritreagens.* Man leitet durch 4 n Natronlauge bei Temperaturen unter + 10° C so lange Chlor, bis 5 ml der entstandenen Lösung 30—35 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ verbrauchen. Das Reagens, das in gelbbrauner Flasche im Eisschrank mehrere Monate haltbar ist, wird vor dem Gebrauch auf 0,1 n verdünnt. H. Kathen

[1] Indian J. agric. Sci. **25**, 79—84 (1955). Agricult. Res. Inst., New Delhi (Indien).

[2] J. Amer. Oil. Chemists' Soc. **32**, 351—352 (1955). Univ. Coll. Sci. Technol., Calcutta (Indien).

Zur Bestimmung der wahren Jodzahl von Ölen mit konjugierten Doppelbindungen empfehlen R. B. Chowdhury und S. Mukherjee[1] ebenfalls die Anwendung der Unterchlorigsäuremethode[2]. Das Reagens muß hier aber in Form seiner 0,3 n Lösung unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat als Katalysator in 300—400%igem Überschuß angewandt werden. Nach 1stündiger Reaktionsdauer entspricht der Hypochloritverbrauch den gesamten in einem ungesättigten Öl vorhandenen Doppelbindungen. Wie an einer Reihe von Ölen gezeigt wird, stimmen die gefundenen Jodzahlwerte mit den theoretischen Zahlen sehr gut überein. Das Verfahren kann u. a. dazu dienen, um *Verfälschungen von Tungöl mit Leinöl* nachzuweisen. Verff. demonstrieren an Hand zahlreicher Tabellen die günstigsten Anwendungsmöglichkeiten (ohne experimentelle Angaben). K. Söllner

Um Spuren von Eisen, Kupfer, Mangan und Nickel in Nahrungsfetten nachzuweisen, haben K. Täufel und K. Romminger[3] ein papierchromatographisches Trennungsverfahren ausgearbeitet, bei dem noch 0,01 μg Metall in 1 g Fett zu erfassen sind. — *Ausführung.* Auf einer elektrischen Heizplatte erhitzt man in einem Quarztiegel 30 g Öl bis zum beginnenden Sieden, entzündet den Dampf und regelt die Heizung so, daß das Öl mit 3—5 cm hoher Flamme abbrennt. Nach etwa 3 Std hat sich ein kohliger Rückstand gebildet. Man verascht ihn in einem Muffelofen bei 500° C (ggf. unter Zusatz von 0,12 ml einer 25%igen Lösung von krist. Magnesiumnitrat in Methanol), löst die nach 3—4 Std zurückbleibende, weiße bis hellgraue Asche in 0,5 ml 6 n Salzsäure, läßt bei 100° C eintrocknen und nimmt wieder in 0,06 ml 6 n Salzsäure auf. Von dieser Lösung überträgt man je 0,02 ml (in Portionen von 0,01 ml mit Zwischentrocknung bei 50° C) auf die rechte Seite von 2 Papierblättern (20×22 cm; Schl. & Sch. Nr. 598 G, Laufzeit 3 Std oder Nr. 2043 b, Laufzeit 6—7 Std). Auf der linken Seite jedes Bogens trägt man in Abständen von je 3 cm Lösungen der Chloride von Fe, Cu, Mn und Ni auf, welche von jedem Metall 100, 10, 1 und 0,1 μg enthalten, und trocknet bei 50° C. Als Fließmittel dient ein Gemisch aus 50 Vol 6 n Salzsäure und 250 Vol n-Butanol. Die Papiere hängt man zur Sättigung mit den Lösungsmitteldämpfen 4 Std in den mit dem Fließmittel beschickten Chromatographiekasten. Danach entwickelt man nach dem absteigenden Verfahren, bis etwa 15 cm durchwandert sind, und trocknet bei Zimmertemperatur. Den einen der beiden Bogen besprüht man mit einer 0,05%igen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure in Äthanol und setzt ihn Ammoniakdampf aus, worauf bei Metallmengen über 0,1 μg das Nickel (R_f-Wert 0,02—0,08) als violetter und das Kupfer (R_f-Wert 0,12—0,25) als grau- bis olivgrüner Fleck auf weißem Grund erscheint. Ist Nickel abwesend, so besprüht man den oberen Teil des zweiten Bogens unmittelbar mit Formaldoximlösung (19,95 g Hydroxylaminhydrochlorid + 10 g Paraformaldehyd in 100 ml Wasser bis zum Klarwerden erhitzt) und taucht in Ammoniakdampf. Oberhalb 0,1 μg zeigt Mangan (R_f-Wert 0,06—0,14) einen schokoladebraunen Fleck. Eisen (R_f-Wert 0,5—0,8) gibt beim Besprühen mit 5%iger methanolischer Ammoniumrhodanidlösung einen roten Fleck. Ist Nickel zugegen, so würde der Mangannachweis gestört werden, da Mn und Ni praktisch nicht getrennt sind. In diesem Falle besprüht man zur Maskierung des Nickels den Mn und Ni enthaltenden Teil des Papiers zunächst mit einer 15%igen wäßrigen Natriumcyanidlösung, worauf sich das Mangan mit Formaldoxim einwandfrei erkennen läßt. Die Flecke der daneben auf den Papieren mitgelaufenen bekannten Metallmengen von 0,1—100 μg erlauben eine grobe Schätzung der im Fett enthaltenen Metallspuren. F. Neumann

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 484—487 (1955). Univ. Calcutta (Indien).

[2] Mukherjee, S.: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 351 (1955); vgl. das vorstehende Referat.

[3] Fette u. Seifen **58**, 104—112 (1956). Humboldt-Univ. Berlin.

Zum Nachweis fettlöslicher synthetischer Farbstoffe und des Annatto-Farbstoffs in Margarine schmilzt man nach F. HOEKE und H. ONRUST[1] 20 g Margarine in einem Erlenmeyer-Kolben unter Zugabe von 1 g Tragantpulver und filtriert. Man löst 10 g des filtrierten Fettes in 50 ml Petroläther und schüttelt mit 5 g Al_2O_3 1 min lang gut durch. Nach Absitzen wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, das Al_2O_3 wird noch 4mal mit je 25 ml Petroläther geschüttelt. Nach Abdunsten des Petroläthers wird das Al_2O_3 mit 50 ml 96%igem Alkohol behandelt. Färbt sich hierbei der Alkohol, so ist die Anwesenheit von synthetischen Farbstoffen wahrscheinlich. Die Lösung wird in 2 Hälften geteilt. Zu der einen Hälfte gibt man 3 ml Zinn(II)-chloridlösung (10 g $SnCl_2$ + 5 ml Salzsäure [1,13] + 10 ml Wasser, nach Filtrieren über granuliertem Zink aufbewahren). Wenn sich dabei die Lösung entfärbt oder die Färbung sich wesentlich vermindert, kann die Anwesenheit synthetischer Farbstoffe als erwiesen gelten. Die andere Hälfte wird für die Papierchromatographie nach W. LINDBERG[2] verwendet. Zur Prüfung auf etwa vorhandenen Annatto-Farbstoff wird das nach Elution verbliebene Al_2O_3 mit 10 ml Alkohol und 10 ml Petroläther gewaschen. Man läßt etwas konz. Schwefelsäure auf das Al_2O_3 auftropfen. Bei Anwesenheit von Annatto-Farbstoff entsteht eine blaue Färbung. L. ACKER

Die Bestimmung der SOXHLET-HENKEL-Zahl (= Anzahl ml 0,25 n NaOH, die zur Titration von z. B. Milch auf Standardfarbton unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator erforderlich sind) ist von der *Deutschen Methodenkommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch und Milchprodukte* festgelegt worden[3]. Es werden 50 ml der zu untersuchenden Proben mit 2 ml 2%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 0,25 n Natronlauge auf den Farbton des Farbstandards titriert. Dieser wird hergestellt durch Zusatz von 1 ml 5%iger $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösung zu 50 ml des jeweiligen Erzeugnisses. Er ist nach 3 Std zu erneuern. Die Titration soll in einer halben Minute durchgeführt sein.
L. ACKER

Die Bestimmung der Konzentration von freien Calcium-Ionen in Milchultrafiltraten kann nach W. TH. G. M. SMEETS[4] mit Hilfe der colorimetrischen Purpuratmethode von G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN und W. E. BANGERTER[5] vorgenommen werden. Die rotviolette Farbe einer Purpuratlösung vom $p_H < 7{,}5$ wechselt bei Calciumzugabe nach Gelborange. An der Farbänderung kann die Konzentration der Calcium-Ionen bestimmt werden und zwar nach der Gleichung:

$$K'_a = \frac{1}{Ca^{++}} \cdot \frac{E_a - E_1}{E_2 - E_a},$$

wo K'_a die Assoziationskonstante (der reziproke Wert der Dissoziationskonstante) des Calciumpurpurat-Komplexes, E_1 die Extinktion einer Standard-Purpuratlösung ohne Ca^{++}, E_2 diejenige einer gleichen mit einem Überschuß an Calcium versetzten Purpuratlösung, bei der also alles Purpurat an Ca gebunden ist, E_a diejenige der Standard-Purpuratlösung nach Zugabe des Ultrafiltrats bzw. einer Calciumlösung, die in ihrer Konzentration mit derjenigen des Ultrafiltrates vergleichbar

[1] Chem. Weekbl. **1956**, 186—187 [Holländisch]. Keuringsdienst van Waren, Rotterdam.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 1 (1956); vgl. diese Z. **152**, 457 (1956).

[3] Milchwissenschaft **11**, 25—26 (1956).

[4] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **9**, 250—260 (1955). (Englisch, mit holländ. Zus.fass.) Univ. Utrecht (Holland).

[5] SCHWARZENBACH, G., u. Mitarb.: Helv. chim. Acta **29**, 811 (1946); **32**, 1314 (1949); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952).

ist. Zur Bestimmung von K'_a benötigt man folgende Lösungen: *A* 1,0 m $CaCl_2$-Lösung, *B* 0,01 m $CaCl_2$-Lösung, *C* 0.20 m an NaCl, 0,45 m an KCl, 0,05 m an $MgCl_2$. Puffer vom p_H 6,49: Man mischt 2 ml einer Lösung von 0,5803 g Maleinsäure in 0,05 n Natronlauge zu 100 ml mit 8 ml einer Lösung von 0,5803 g Maleinsäure in 0.1 n Natronlauge zu 100 ml und füllt die Mischung mit dest. Wasser zu 100 ml auf. Indicator: Etwa 8 mg Kalium- oder Ammoniumpurpurat werden in 10 ml dest. Wasser erwärmt; nach Stehen über Nacht wird filtriert. — E_1 wird ermittelt in einer Mischung aus 1 ml Lösung C, 1 ml Pufferlösung, 8 ml Wasser und 0,086 ml Indicator, E_2 in einer Mischung aus 2 ml Lösung *A*, 0,2 ml Lösung *C*, 1 ml Pufferlösung, 7,00 ml Wasser und 0,086 ml Indicator, E_a in einer Mischung aus wechselnden Mengen an Lösung *B* (2—5 ml) neben 0,002—0,005 ml Lösung *C*, 0,086 ml Indicator und der zu 10 ml fehlenden Menge an Wasser. Alle Messungen erfolgen bei 480 μm. Aus den Messungen wird K'_a berechnet. Zur Bestimmung der Calcium-Ionen im Ultrafiltrat werden 5 ml dieses Ultrafiltrats mit 0.043 ml Indicatorlösung versetzt. Bei diesen Ultrafiltraten ist die Extinktion zu korrigieren durch Abzug der Extinktion des Ultrafiltrats allein ohne Purpurat. Die Berechnung erfolgt nach der angegebenen Formel. L. Acker

Für die mikrochemische Jodbestimmung in Milch und Milchprodukten empfiehlt H. Hänni[1], die Zerstörung der organischen Substanz durch einen alkalischen Voraufschluß bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und durch einen anschließenden nassen Aufschluß mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung nach D. S. Riggs und E. B. Man[2]. Die Jodbestimmung selbst erfolgt colorimetrisch nach G. Endres und L. Kaufmann[3]. — *Ausführung.* Zum Aufschluß werden 5 g gut zerkleinerter Käse — bei anderen Stoffen ist das Vorgehen entsprechend — in einer Nickelschale mit 10 g Kaliumnatriumcarbonat und etwas Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, den man auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfen läßt und dann über der freien Flamme langsam unter Rühren mit einem Nickelstab auf dunkle Rotglut bringt. Den Rückstand spült man mit möglichst wenig warmem Wasser in den Destillationskolben des Apparates von M. K. Zacherl und W. Stöckl[4], versetzt mit 2 g Kaliumpermanganat, fügt vorsichtig 100 ml 18 n Schwefelsäure zu und kocht so lange, bis die Temperatur auf 175° C gestiegen ist. Hierauf läßt man unter 100° C abkühlen und verdünnt mit 100 ml Wasser. Die Absorptionsvorlage wird mit 5 ml Brom-Eisessig-Acetatlösung[4] (25 g Natriumacetat in 250 ml Eisessig + 1 ml Brom) beschickt. Man erhitzt den Destillierkolben im schwachen Gasstrom (Luft, Kohlensäure oder Stickstoff) zum Sieden, läßt 50%ige phosphorige Säure zutropfen, bis die Flüssigkeit hell und farblos wird, und destilliert, bis etwa 50 ml Flüssigkeit übergegangen sind. Zur colorimetrischen Bestimmung[3] spült man den Inhalt der Vorlage in einen kleinen Destillationskolben, kocht 3 min zum Vertreiben des Broms, gibt ohne abzukühlen 5 Tropfen 2%ige Kaliumjodidlösung und genau 1 ml 6 n Schwefelsäure zu und schließt den Kolben möglichst rasch an den Kühler und die mit 5 ml Wasser beschickte Vorlage an, die in ein Gefäß mit Eiswasser taucht. Man destilliert lebhaft 2 min lang (bei langsamer Destillation ergeben sich zu niedrige Jodwerte), entfernt die Flamme, gibt 2 ml Reagens I (0.9 g Sulfanilsäure + 2,5 g Hydroxylaminsulfat + 30 ml Eisessig in 150 ml) in die Vorlage, beläßt sie weitere 6 min in der Kühlflüssigkeit und versetzt dann mit 3 ml Reagens II (150 mg α-Naphthylamin + 30 ml Eisessig in 150 ml). Nach wenigen Sekunden tritt Rotfärbung auf, die nach 10 min ihr Maximum erreicht und dann während einiger

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 257—262. Eidg. Milchwirtsch. Vers.-Anst. Liebefeld, Bern (Schweiz).

[2] J. biol. Chemistry **134**, 193 (1940).

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **243**, 144 (1936); vgl. diese Z. **108**, 348 (1937).

[4] Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta **38**, 278 (1951); vgl. diese Z. **137**, 400 (1952/53).

Stunden konstant bleibt. Die Färbung ist bei richtiger Ausführung der Reaktion der ursprünglich vorhandenen Jodmenge proportional. Man mißt bei 528 mμ gegen eine gleichartig hergestellte Blindprobe. Ein Mikrogramm Jod ergibt eine Extinktion von 0,03. H. Meyer

Zur colorimetrischen Bestimmung von Milchproteinen empfehlen R. Schober und H. F. Hetzel[1] eine Modifikation des für die Bluteiweißbestimmung ausgearbeiteten Verfahrens von E. Böhle und H. Fischer[2]. Das Verfahren beruht auf der Ausfällung der Proteine mit Amidoschwarz 10 B (Bayer, Leverkusen) in Citrat-Kaliumbiphthalatpuffer oder Citrat-Phosphatpuffer von p_H 2,8 und colorimetrischer Bestimmung des in Lösung verbliebenen Farbstoffs. Die Fällungsreaktion ist p_H-abhängig und muß zwischen p_H 2—3 erfolgen. Ist der p_H-Wert größer als 3,5, findet keine quantitative Fällung statt. In geringem Grade ist die Reaktion auch temperaturabhängig. Größere Mengen Milchsäure werden vor der Bestimmung neutralisiert, störendes überschüssiges Calcium wird als Oxalat ausgefüllt. Die Eichung der Amidoschwarz-Reaktion wurde mit der Kjeldahl-Methode durchgeführt. Ein Vergleich der Amidoschwarz-Reaktion mit der Formoltitration ergab eine gute Übereinstimmung. — *Ausführung.* Es werden zu 10 ml auf das 15fache verdünnte Milch 20 ml Amidoschwarzlösung gegeben. Nach 10 min wird 5 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung mißt man bei 578 mμ. Zur Herstellung der Amidoschwarz 10 B-lösung werden 0,6165 g Farbstoff in 1 Liter Citrat-Kaliumbiphthalatpuffer (11,85 g Citronensäure, 7,85 g Kaliumbiphthalat zu 1 Liter) oder Citrat-Phosphatpuffer (17,28 g Citronensäure, 2,375 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ zu 1 Liter) (p_H 2,8) gelöst. H. Meyer

Eine rasche und genaue Methode zur Bestimmung der fettfreien Milchtrockensubstanz in Eiscreme beschreibt B. Crowhurst[3], die auf der Formoltitration der Milchproteine beruht. Emulgatoren, Stabilisatoren und Gelatine, Fett, Zucker, in den üblichen in Eiscreme vorkommenden Mengen stören nicht. — *Ausführung.* 10 g der Eiscreme werden genau in eine Porzellanschale eingewogen, mit 1 ml Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 0,1 n Natronlauge bis zu einer schwachen Rotfärbung titriert. Dann gibt man 3 ml 40%ige Formaldehydlösung zu und titriert wieder auf denselben Farbton. Von den verbrauchten x Milliliter zieht man den von 3 ml der Formaldehydlösung ermittelten Blindwert y ab. Der Prozentgehalt an fettfreier Milchtrockensubstanz ergibt sich dann aus der Beziehung: $(x - y) \cdot 5{,}67$. H. Meyer

Die Natriumbestimmung in Käse nach der ursprünglichen Vorschrift von F. Th. van Voorst[4] gibt in Schmelzkäse, denen Natriummetaphosphat als Schmelzsalz zugesetzt ist, zu niedrige Werte. Die Methode hat der Verf.[5] nun dahingehend abgeändert, daß die Asche mit verd. Salpetersäure gekocht wird: 10 g Käse werden in einer Platinschale verkohlt, dann wird mit dest. Wasser ausgezogen und in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Filter und Kohle werden verascht. Die Asche wird mit einem kleinen Überschuß an 4 n Salpetersäure 10 min lang gekocht, worauf man in den Meßkolben filtriert, mit etwas Wasser nachwäscht und mit Barytwasser neutralisiert. Darauf fügt man 4 ml gesättigtes Barytwasser und 5 ml 2 n Ammoniumcarbonatlösung zu, füllt auf und filtriert. Alsdann verfährt man nach der früheren Vorschrift. L. Acker

[1] Milchwissenschaft **11**, 123—126 (1956). Milchw. Lehr- und Forschungsanstalt, Wangen i. A.

[2] Klin. Wschr. **1953**, 798; vgl. diese Z. **143**, 160 (1954).

[3] Analyst (London) **81**, 123—124 (1956).

[4] Chem. Weekbl. **46**, 322 (1950); vgl. diese Z. **132**, 216 (1951).

[5] Chem. Weekbl. **52**, 123 (1956). Keuringsdienst voor waren, Alkmaar (Holland).

Die Identifizierung von Saccharin nach M. KLOSTERMANN und K. SCHOLTA[1], bei der Saccharin in Sulfophenolphthalein übergeführt wird, hat T. BROUWER[2] soweit verbessert, daß noch 0.01 mg Saccharin sicher erkannt werden kann. Zur Isolierung des Saccharins wird das Material mit Äther-Petroläther-Mischungen ausgeschüttelt. Der Rückstand der Extrakte wird wenigstens 10 min mit 10%iger Salzsäure (zur Aufspaltung in Sulfobenzoesäure) gekocht. Tritt beim Eindampfen auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale Vanillingeruch auf, dann ist das Vanillin nach KLOSTERMANN und SCHOLTA zu entfernen. Sonst wird der Rückstand mit einem Tropfen Wasser befeuchtet und mit 10 mg Phenol versetzt. Dann fügt man zunächst wenig P_2O_5 zu, vermischt allmählich mit weiterem P_2O_5, bis eine trockene Masse erhalten wird. Nach Abdecken mit einem Uhrglas erhitzt man 10 min auf 100° C. Das Auftreten einer orangeroten Farbe zeigt positive Reaktion an. Erscheint nach Befeuchten mit Wasser und tropfenweiser Zugabe von 4n-Natronlauge eine violettrote Färbung und bleibt diese nach Zugabe einiger Tropfen Ammoniumsulfid bestehen, so kann der Nachweis von Saccharin als erbracht gelten. L. ACKER

Vitamine. *Eine variable Vergleichstechnik für die spektrophotometrische Bestimmung von Vitaminen* geben S. S. SCHIAFFINO, H. W. LOY jr., O. L. KLINE und L. S. HARROW[3] an. Bei diesem Verfahren, das die getrennte Erfassung mehrerer Vitamine (Riboflavin, Thiamin, Niacin, Niacinamid, Folsäure, Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin und Cyanocobalamin) in Lösung nebeneinander gestattet, geht man so vor, daß man mit Hilfe eines Zweistrahlspektrophotometers (Cary Modell 11) die Absorption einer Vergleichslösung durch Zugabe des betreffenden Vitamins aus einer Bürette der Absorption des betreffenden Vitamins in der zu untersuchenden Lösung angleicht. Die Anordnung hierzu zeigt Abb. 1. Die in der Küvette 2 befindliche Vergleichslösung wird durch Zulauf aus der Bürette und Umpumpen jeweils auf die entsprechende Konzentration gebracht, während die zu untersuchende Lösung in der Küvette 1 während der Messung unverändert bleibt. Der Zulauf an konzentriertem Vitaminstandard wird so lange fortgesetzt, bis der Zeiger des Instruments auf 0 zurückgeht, bis also die Extinktionen und damit die Konzentrationen an dem jeweiligen Vitamin in beiden Küvetten gleich sind. Der dazu erforderliche Verbrauch an Vitaminkonzentrat aus der Bürette erlaubt, da die Menge der Vergleichslösung vorher genau abgemessen wird, einen Rückschluß auf die unbekannte Konzentration in der zu untersuchenden Lösung. Für jedes Vitamin

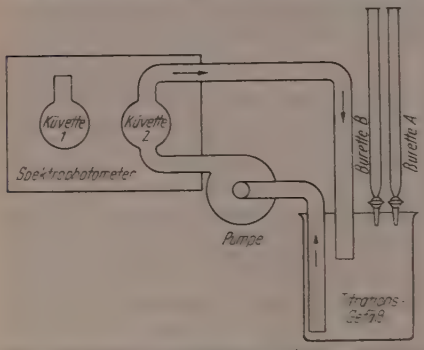


Abb. 1. Schematische Darstellung der Titrationsanordnung nach SCHIAFFINO u. Mitarb.

[1] Z. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **31**, 67 (1916); vgl. diese Z. **72**, 287 (1927).

[2] Chem. Weekbl. **1956**, 184—186 [Holländisch]. Keuringsdienst van Waren, s'Gravenhage (Holland).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 180—185 (1956). Dptm. Health, Educat., Welfare, Washington, D. C. (USA).

ist selbstverständlich die Messung bei einer anderen Wellenlänge durchzuführen, bei der die anderen Vitamine möglichst wenig stören. Aus den bei verschiedenen p_H-Werten und bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Absorptionskurven der einzelnen Vitamine wurde die optimale Konzentration und die zur Messung am besten geeignete Wellenlänge ausgesucht. Entscheidend bei dieser Auswahl war weniger die maximale Absorption als vielmehr die geringste Störung durch die anderen Vitamine. Bei Verwendung von 0,1 n-Salzsäure als Lösungsmittel wurden folgende Wellenlängen benützt: *Thiamin* 240 mμ, *Niacin und Niacinamid* 260 mμ, für die 3 Formen des *Pyridoxins* 300 mμ, *Folsäure* 325 mμ, *Cyanocobalamin* 360 mμ und *Riboflavin* 450 mμ. Diese Vitamine können mit guter Genauigkeit noch in einer Konzentration von 2,5 mg/l bestimmt werden, die für die Messung optimale Konzentration liegt aber bei 5—10 mg/l. Nach dieser Methode wurden pharmazeutische Präparate untersucht, die dabei erhaltenen Ergebnisse stimmten gut mit den nach chemischen und mikrobiologischen Methoden gewonnenen überein. Das Verfahren ist bei großer Genauigkeit einfach und rasch in seiner Durchführung, ist allerdings bei sehr geringen Konzentrationen (unter 2,5 mg/l) und bei merklicher Untergrundabsorption nicht anwendbar. In Leberextrakten z. B. ist eine Bestimmung der Vitamine auf diese Weise noch nicht durchführbar.

Bei der Bestimmung von Vitamin B_1 in Vitaminkonzentraten, die Kreide enthalten (wie sie in England für die Vitaminierung von Mehlen Verwendung finden), ist es nach H. N. Ridyard[1] zur Vermeidung von Verlusten erforderlich, zur Extraktion nur starke Säuren zu verwenden. Als beste Extraktionsmethode wird dabei folgendes Vorgehen empfohlen: 5 g des Vitaminkonzentrates werden allmählich zu 75 ml konzentrierter Salzsäure in einem 2 Liter-Becherglas gegeben. Nach der Auflösung spült man in einem 500 ml-Meßkolben über und füllt mit 0,24 n Salzsäure auf.

Ein Bericht des *Analytical Methods Committee*[2] beschäftigt sich mit der *Bestimmung von Vitamin B_{12}*. Wegen der mangelnden Spezifität der mit Bacterium coli und Lactobacillus leichmannii durchgeführten mikrobiologischen Bestimmungen wird ein auf Ochromonas malhamensis als Testorganismus beruhendes Verfahren in der von J. E. Ford[3] angegebenen Ausführungsform vorgeschlagen. Während die Bestimmungen in reinen Vitamin B_{12}-Lösungen gute Reproduzierbarkeit zeigten, stellten sich bei den Untersuchungen an biologischem Material in verschiedenen Laboratorien starke Schwankungen heraus, die in der unzulänglichen Art der Extraktion begründet lagen. Es wurde schließlich für die Extraktion folgendes *Vorgehen* vorgeschlagen: 1 g des Untersuchungsmaterials wird in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 30 ml Wasser versetzt und mit 0,05—0,5 ml einer frisch bereiteten 1%igen NaCN-Lösung gut gemischt. Man stellt auf p_H 4,6—5,0 mit n Salzsäure ein und läßt die Mischung 30 min bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umschütteln und Korrektur des p_H-Wertes stehen. Man bringt dann in ein siedendes Wasserbad, läßt darin 30 min stehen, nachdem der Inhalt 90° C erreicht hat, überführt nach dem Abkühlen in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser auf. Man klärt durch Zentrifugieren und benützt dann den geklärten Extrakt zur mikrobiologischen Bestimmung, die im einzelnen ausführlich beschrieben wird.

Über den Einfluß von Anionen auf die chromatographische Trennung der Vitamine der B_{12}-Gruppe berichten W. Friedrich, G. Gross und K. Bernhauer[4]. Für eine

[1] Analyst (London) 80, 834—837 (1955). British Flour Millers, Cereal Res. Station, St. Albans, Herts (England).

[2] Analyst (London) 81, 132—136 (1956).

[3] Brit. J. Nutr. 7, 299 (1953).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 134—153. Aschaffenburger Zellstoffwerke A.G., Stockstadt a. M.

Trennung der B_{12}-Vitamine auf der Cellulosesäule oder im Papierchromatogramm sind die geringen Unterschiede in der Konstitution bei dem hohen Molekulargewicht nicht ausreichend. Dagegen läßt sich eine befriedigende Trennung bei Anwesenheit bestimmter Salze (Na- und K-Salze starker, einbasischer, mehratomiger Säuren; besonders bewährt haben sich Natriumtetraphenyloborat, sowie Natrium- und Kaliumperchlorat) erreichen. Dabei werden bei der Papierchromatographie die Wanderungsgeschwindigkeiten der rasch wandernden Komponenten (Faktoren I, Ia und Vitamin B_{12}) beschleunigt, die langsamer laufenden (Faktor III, Faktor A, Pseudovitamin B_{12}, Faktor C und die Faktoren V) dagegen gebremst. Salze dieser Art, die diese Wirkung auszuüben vermögen, werden als chromatotrop bezeichnet. Für die Papierchromatographie müssen die Salze dem Entwickler beigemischt werden, eine Imprägnierung des Papiers ist nicht zu empfehlen. Bei der Säulenchromatographie können allerdings die Salze mit dem Kieselgurpräparat vermischt und eingefüllt werden. Bei dem Versuch, für diese Wirkung eine Erklärung zu finden, machen die Verff. auf ihre Beobachtung aufmerksam, daß die chromatotrope Wirkung der einzelnen Salze einhergeht mit ihrer Beschleunigung der Diffusion der Vitamin B_{12}-Arten durch eine semipermeable Cellulosemembran. Um einen Aussalzeffekt kann es sich hierbei nicht handeln, da hier im Gegensatz zur Aussalzchromatographie auch beschleunigende Wirkungen beobachtet wurden. Weiterhin wurde festgestellt, daß die bekannte störende Wirkung nichtchromatotroper Salze auf die papierchromatographische Trennung durch den Zusatz chromatotroper Salze weitgehend oder gar völlig beseitigt werden kann, so daß dadurch ihre zeitraubende Entfernung sich erübrigt. L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. Charles M. Dozinel, *Die chemische Analyse in der Industrie der Kupferlegierungen*. 110 Seiten DIN A 4 geheftet, Selbstverlag[1] 100,— DM.

Der vorliegende Bericht über die chemische Analyse von Kupferlegierungen gliedert sich in einen allgemeinen und einen speziellen Teil. Im allgemeinen Teil wird auf 21 Seiten über spektrographische Methoden berichtet und auf weiteren 16 Seiten werden allgemein gehaltene Bemerkungen über die chemische Analyse auf nassem Wege gegeben. Hier werden auf je etwa einer Seite qualitative Analyse, Gewichtsanalyse, Maßanalyse und Elektrolyse behandelt. Einen etwas breiteren Raum nimmt der Absatz Colorimetrie ein, während Polarographie bzw. Flammenphotometrie auf einer halben Seite und Probenahme auf 8 Zeilen abgehandelt werden. Erwähnung verdienen hier besonders die zahlreichen (insgesamt 440) Literaturzitate und die Firmennachweise. Im speziellen Teil werden 29 zum Teil vom Verfasser erarbeitete, zum Teil von ihm überprüfte Arbeitsvorschriften zur Bestimmung praktisch aller bei der Analyse von Kupferlegierungen wichtiger Elemente gegeben. Bei jedem Verfahren werden die benötigten Reagentien angegeben und die Ausführung beschrieben. Die außerdem bei den verschiedenen Elementen gebräuchlichen neueren Analysenmethoden werden kritisch betrachtet. Der Verfasser, der sich als beratender Chemiker auf die Analyse von Kupfer und seiner Legierungen spezialisiert hat, versucht mit vorliegendem Bericht einen Beitrag zur Rationalisierung der Analysenmethoden auf diesem Gebiet zu liefern. Der spezielle Teil des Werkes vermag daher den interessierten Kreisen sicherlich manche Anregung zu geben. W. Schneider

[1] Ch. M. Dozinel, beratender Chemiker, Lünen a. d. Lippe, Am Friedhof 13.

Spuren Wismut und Kupfer in Silber bestimmen M. Ishibashi, T. Fujinaga und M. Sato[1] polarographisch bzw. colorimetrisch, indem sie das Silber zunächst durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode bei +0,23 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode (in salpetersaurer Lösung mit 0,5 m Ammoniumacetat und 0,1 m Weinsäure) entfernen. 0,04—10% Wismut werden dabei zusammen mit Kupfer erfaßt. Bis zu 0,004% Wismut werden am besten photometrisch als Jodowismutat(III) analysiert. K. Cruse

Bestimmung von Verunreinigungen in Germanium. Die von A. A. Smales und B. D. Pate[2] bzw. G. Szekely[3] angegebenen Methoden zur Bestimmung von As bzw. Cu in Ge durch Aktivierungsanalyse werden durch G. H. Morrison und J. F. Cosgrove[4] auf den Nachweis und die Bestimmung von 0,001 bis 1 μg anderer, als Verunreinigung in Betracht kommender Elemente ausgedehnt. Im Original werden As, Cu, Na und Zn erwähnt. Die Verff. bestrahlen dazu Ge, GeO_2 oder $GeCl_4$ in einem Reaktor und untersuchen nach weitgehender Abtrennung des Germaniums die auftretenden γ-Linien und bestimmen damit die vorhandenen Elemente und deren Menge. Die Abtrennung des Germaniums erfolgt durch Destillation des Tetrachlorides unter oxydierenden Bedingungen, um die Destillation des As zu unterdrücken. In einem zweiten Destillationsgang wird As reduziert und ebenfalls abgetrieben (s. dazu auch[2]). Die erhaltenen quantitativen Ergebnisse liegen bei einer Gesamtmenge von 10^{-5}—10^{-6} bzw. einer Konzentration von 10^{-4}—10^{-6}% im Ge alle um 0 bis 30% zu tief. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Fehler durch Absorption an den Gefäßwandungen während der chemischen Abtrennung bedingt ist. — *Ausführung für Ge-Präparate.* 0,1 bis 1 g Ge werden in eine Quarz-Ampulle eingeschmolzen, 3 Tage im Reaktor bestrahlt (Flux: $3{,}4 \cdot 10^{12}$ Neutronen je Quadratzentimeter und Sekunde) und anschließend in einem Destillationskolben in 50 ml Königswasser gelöst. Nach Zugabe von 40 ml konz. Salzsäure, 1 ml konz. Salpetersäure, 25 mg As und 25 mg Cu, als Träger bzw. Rückhalteträger destilliert man bis auf 3 ml ab, fügt erneut 9 ml Salzsäure und 1 ml Salpetersäure zu, engt auf 2 ml ein und wiederholt dies nochmals. Anschließend wird durch Zugabe von 10 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure das As^{V} zu As^{III} reduziert und abdestilliert. Zusatz von 10 ml HBr-Säure und Destillation werden noch zweimal wiederholt. Ein aliquoter Teil des As-Destillates wird zur Messung gebracht. Der Rückstand der Ge-Destillation wird eingedampft und mit einem geeichtem γ-Spektrometer ausgemessen. H. Münzel

Zur Bestimmung von Wasserstoff in metallischem Titan erhitzen R. K. Young und D. W. Cleaves[5] die Probe im Vakuum auf 900—950° C und messen Druck und Temperatur des in einem Kolben mit bekanntem Volumen aufgefangenen Wasserstoffs. Die Entgasung ist bei feinteiligem Material in 15 min beendet. — *Ausführung.* Etwa 3 g des gereinigten und getrockneten Metalls führt man mit einem Eisenschiffchen in den kalten Teil der Apparatur, evakuiert, heizt den Ofen auf die Reaktionstemperatur, mißt gegebenenfalls die Menge ausgetriebener Gasreste, bringt dann das Schiffchen mit Hilfe eines Magneten in das schräg stehende, heiße

[1] Jap. Analyst **5**, 77—79 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 717 (1952); vgl. diese Z. **139**, 205 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1500 (1954); vgl. diese Z. **148**, 37 (1955/56).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 320—323 (1956). Sylvania Electric Products, Inc., Flushing, N.Y. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 372—374 (1956). Titanium Metals Corp. of America, Henderson, Nev. (USA).

Reaktionsrohr und mißt Druck und Temperatur des entwickelten Wasserstoffs. — Eine genaue Beschreibung der Apparatur befindet sich im Original. G. DENK

Bestimmung kleiner Mengen Hafnium in Zirkonium durch Röntgenstrahlen-Fluorescenzanalyse. Mit Hilfe einer Apparatur, bestehend aus einer Röntgenröhre (Machlett AEG 50 T) mit Molybdänantikathode, Probenhalter und einem Spektrometer mit gebogenem Aluminiumkristall und einem GEIGER-Zähler (Philipps Norelco) und mit Tantalproben, welche zusammen mit einem Hilfszähler als Vergleich dienen, bestimmen J. DESPUJOLS und D. LUMBROSO[1] die Hafniumstrahlung Hf $L\beta_2$, welche relativ schwach ist. Die Eichung wird auf Tantal als Standard bezogen, die Zählimpulse in 30 min, aufgetragen gegen den Hafniumgehalt, ergeben eine Gerade. Es können so Mengen von 0,016% Hafnium in Zirkonium mit einem Fehler von 1% bestimmt werden. Ein Vergleich mit den Methoden der Emissionsspektralanalyse ergibt größere Einfachheit und raschere Ausführbarkeit. Lediglich die Methode der Erzeugung radioaktiver Isotope von Hafnium mit Hilfe von Neutronenbeschuß scheint der hier beschriebenen Methode überlegen zu sein. Jedoch sind bis jetzt hierüber Publikationen noch nicht vorhanden. J. EISENBRAND

Eisen, Stahl. *Bedeutung der Mikroanalyse in der Stahlforschung.* H. MALISSA[2] weist an Hand von Beispielen auf die Wichtigkeit der Mikroanalyse für die Stahlforschung hin. Analysengänge für die einzelnen im Eisengefüge auftretenden Verbindungen werden kurz besprochen[3]. K. MACHNER

Für die qualitative Schnellanalyse von Spezialstählen geben S. ARRIBAS-JIMENO und G. ORTIZ-REDONDO[4] folgende Arbeitsweise an, bei der die Reaktionen zum Teil unter Zusatz von Komplexon III durchgeführt werden: Man löst 0,5 g feine Stahlspäne in 24 ml verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) und stellt mit 0,5 ml der Lösung in bekannter Art die Luminescenzprobe auf *Zinn* an (Empfindlichkeit 0,01% Sn), bei der nur Nb stört. Der bei der Säurebehandlung erhaltene Rückstand wird mit 1 ml Ammoniak (1 : 1) behandelt. Ohne abzufiltrieren, gibt man 0,5 ml $SnCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure zu und erhitzt zum Sieden. 0,5% *Wolfram* sind noch an der Blaufärbung zu erkennen. Die oben erhaltene Lösung des Stahls wird mit 10—15 Tropfen Salpetersäure oxydiert, die Stickoxyde werden verkocht, dann wird filtriert (Filtrat: Lösung A). In 0,5 ml der Lösung A weist man nach NaF-Zusatz das *Kobalt* in bekannter Art mit Thiocyanat-Aceton nach (Empfindlichkeit 0,1% Co). Zum Nachweis von *Kupfer* versetzt man 0,5 ml Lösung A mit 2 ml 10%iger Komplexonlösung und Ammoniak bis zur Rotfärbung. Ein etwaiger Niederschlag (Titan) wird abfiltriert. Der Cu-Nachweis im Filtrat erfolgt mit Natriumdithiocarbaminat und Chloroform (Empfindlichkeit 0,05% Cu). — *Chrom* wird an der Amethystfärbung erkannt, die entsteht, wenn man 0,5 ml Lösung A nach Zusatz eines Überschusses NaF mit 3 ml 10%iger Komplexonlösung zum Sieden erhitzt (Empfindlichkeit 0,3% Cr). *Mangan* wird in 0,5 ml Lösung A nach NaF-Zusatz in üblicher Weise mit $AgNO_3$-Persulfat als Permanganat nachgewiesen (Empfindlichkeit 0,2% Mn). Der Nachweis von *Molybdän* erfolgt in 0,5 ml Lösung A in bekannter Art mit Kaliumäthylxanthogenat (Empfindlichkeit 0,05% Mo). *Nickel* wird in weiteren 0,5 ml Lösung A nach NaF-Zusatz mit Dimethylglyoxim nachgewiesen (Empfindlichkeit 0,1% Ni). *Titan.* 0,5 ml Lösung A + 3 ml 10%ige Komplexonlösung werden

[1] J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **53**, 108—110 (1956). Fac. Sci., Paris.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 474—484. Max-Planck-Inst. f. Eisenforsch., Düsseldorf.

[3] Vgl. dazu W. KOCH u. Mitarb., Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 13, 165 (1956); vgl. diese Z. **151**, 313 (1956).

[4] Inform. Quím. analít. **10**, 1—8 (1956). Labor. Central de la R.E.N.F.E. (Spanien).

mit konz. Ammoniaklösung alkalisiert. Ein weißer Niederschlag, der bei kleinem Ti-Gehalt erst in der Wärme oder auf Zusatz von ein wenig Magnesiumsulfat entsteht, wird abfiltriert, in 6n Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasserstoffperoxyd versetzt. Die für Titan charakteristische Gelbfärbung verschwindet auf KF-Zusatz. *Vanadium.* Man versetzt wieder 0,5 ml Lösung A mit 2—3 ml 10%iger Komplexonlösung und mit Ammoniak bis zur Rotfärbung, filtriert etwa abgeschiedenes Titanhydroxyd ab, puffert mit Essigsäure-Acetat und schüttelt die Lösung nach Zusatz von 1 ml gesätt. alkoholischer Oxinlösung mit 2 ml Chloroform aus. An der rotvioletten Färbung wird noch 0,1% V erkannt. IRMGARD PFITZER

Über die Bestimmung des Wasserstoffs in Lichtbogenöfen-Stählen berichten W. GELLER, K. BUNGARDT und P. HAMMERSCHMID[1]. Die schwierige Probenahme von flüssigem Stahl wird kritisch überprüft und vereinfacht. Verschiedene Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffs werden miteinander verglichen. Die Ermittlung des bei 600°C diffundierenden Wasserstoffs erfolgt nach einer Auslagerungszeit von rund 48 Std. Zur Restwasserstoffbestimmung erwies sich das Heißextraktionsverfahren geeigneter als die Zinnaufschlußmethode. Das Verhalten des Wasserstoffs bei der Stahlherstellung im basischen Lichtbogenofen und der Einfluß des Wasserstoffs auf die Flockenbildung wurden untersucht. Bezüglich Einzelheiten muß auf das mit 12 Abb. und 29 Literaturzitaten versehene Original verwiesen werden.
H. GARSCHAGEN

Zur Bestimmung sehr kleiner Kohlenstoffgehalte in Stahl (weniger als 0,05%) verwenden B. BAGSHAWE und R. H. PINDER[2] das übliche gravimetrische Standard-Verbrennungsverfahren, erreichen aber durch *Erhöhung* der Einwaage auf das sechs- bis achtfache der normalen Einwaage von 2,729 g eine Erhöhung der Genauigkeit von ± 0,01 auf ± 0,002%. Die Durchführung der Bestimmung, die nur in Einzelheiten von der Ausführung der britischen Standardmethode abweicht, ist im Original eingehend beschrieben. K. BRODERSEN

Die colorimetrische Bestimmung von Phosphor und Arsen in Stählen durch Reduktion der Phosphor- und Arsenmolybdänsäure mit Ascorbinsäure wird von M. JEAN[3] in Ergänzung einer früheren Veröffentlichung[4] genau beschrieben. Die Reaktion kann durch Bi^{3+}-Ionen katalytisch beschleunigt werden; Zr- und Ti-Ionen dagegen begünstigen bereits die Reduktion von Natriummolybdat und müssen daher entfernt werden. Eisen wird mit Natriumsulfit reduziert. Die Genauigkeit der Methode beträgt ± 2%. — *Ausführung. Phosphor.* 1 g der Stahlprobe raucht man mit 20 ml einer Mischung aus 75 ml Überchlorsäure (D 1,61), 55 ml Salpetersäure (D 1,33) und 20 ml Salzsäure (D 1,18) bis zum Auftreten weißer Nebel ab (bei nichtrostenden Stählen setzt man noch 10 ml Salzsäure hinzu), nimmt mit 30 ml Wasser auf und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. 10 ml der gegebenenfalls filtrierten Lösung versetzt man mit 10 ml Metabisulfitlösung (200 g/l), erhitzt 1 min zum Sieden, fällt nach dem Erkalten mit Natronlauge (400 g/l) das Eisen aus und gibt 12 ml Wismutsulfatlösung (2,1 g/l 5 n H_2SO_4) hinzu, wobei das Eisenhydroxyd wieder in Lösung geht. Dann fügt man unter Umrühren 10 ml Natriummolybdatlösung (20 g/l), 2 ml Ascorbinsäurelösung (30 g/l) und 4—6 ml Wasser hinzu, extrahiert nach 30 min mit 45 ml Amylalkohol und verdünnt die alkoholische Phase im Meßkolben mit Amylalkohol auf 50 ml. Die colorimetrische Messung wird bei 670 mμ gegen eine

---

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 235—240 (1956).
[2] Analyst **81**, 153—159 (1956). Brown-Firth Res. Labs., Sheffield (England).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 172—182 (1956). Paris.
[4] JEAN, M., C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 2237 (1955), vgl. diese Z. **150**, 287 (1956).

Lösung der Reagentien, die wie die Probe behandelt wurde, ausgeführt. Die Eichkurve erhält man aus der Lösung von 1 g reinem Eisen, der man 0—5 ml einer Na_2HPO_4-Lösung mit 10 μg P/ml zusetzt. — *Arsen.* 1 g der Probe löst man wie oben beschrieben, verdünnt aber nach der Filtration von der Kieselsäure auf 250 ml, neutralisiert 25 ml davon mit Natronlauge gegen Lackmus, gibt 5 ml Wismutsulfatlösung (4,2 g/l 5 n H_2SO_4), 100 ml Natriummolybdatlösung (10 g/l) und 6—8 ml Wasser hinzu und erwärmt 5 min auf 70—80° C. Dann schüttelt man 2 mal mit 25 ml und 1 mal mit 20 ml einer Mischung aus Äther und Amylalkohol (75:25) aus, gibt zur wäßrigen Phase unter Rühren 5 ml Molybdatlösung, 3 ml Wismutsulfatlösung, 10 ml Natriumsulfitlösung (100 g/l) und nach 2—3 min 10 ml Ascorbinsäurelösung und 20 ml Wasser. Nach 25—30 min extrahiert man mit 45 ml Amylalkohol und verdünnt mit Amylalkohol im Meßkolben auf 50 ml. Die Farbintensität mißt man bei 725 mμ. Die Eichkurve wird wie bei Phosphor unter Zusatz einer Natriumarsenatlösung mit 25 μg As/ml aufgenommen. G. Denk

Zur Vanadiumbestimmung in Eisen und Stahl empfiehlt S. Wakamatsu[1] die Oxydation des Vanadins mit *Perchlorsäure*. Weil Chrom die anschließende Titration mit Eisen(II)-salzlösung stört, muß es als Chromylchlorid durch Erhitzen mit Kochsalz entfernt werden. Eine Vanadinbestimmung läßt sich in 11—18 min mit einer größeren Genauigkeit als bei bisher üblichen Methoden ausführen.
K. Brodersen

Die Bestimmung von Kobalt in hochlegierten Stählen und Magnetlegierungen führt F. Cassy[2] in Anlehnung an das Verfahren von P. Dickens und G. Maassen[3] potentiometrisch mit Kaliumhexacyanoferrat(III) durch. Um Störungen durch Mangan(II) und Chrom(III), welche ebenfalls durch Cyanoferrat(III) oxydiert werden, zu vermeiden, wird das Kobalt mit Phenylthiohydantoinsäure abgetrennt. — *Arbeitsweise.* Eine etwa 0,025 g Kobalt enthaltende Menge der Legierung wird in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydiert und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Nach Zugabe von 30 ml 50%iger Citronensäurelösung macht man mit Ammoniak (1:1) gegen Lackmus alkalisch, verdünnt mit Wasser auf 300 ml, gibt eine heiße Lösung von 2 g Phenylthiohydantoinsäure in 60 ml 50%igem Alkohol zu und kocht vorsichtig 1 min lang. Man läßt 5 min in der Wärme absitzen, filtriert und wäscht gründlich mit heißem Wasser nach. Niederschlag und Filter werden in das Fällungsgefäß zurückgegeben und mit 10 ml konz. Schwefelsäure unter portionsweisem Zusatz von konz. Salpetersäure in der Hitze mineralisiert. Zusatz von etwas Wasserstoffperoxyd begünstigt die Zerstörung der organischen Substanz. Die weitgehend eingedampfte Lösung wird mit etwa 60 ml Wasser aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert und mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert. Diese Lösung wird nach dem Abkühlen in ein als Titriergefäß dienendes 600 ml-Becherglas gegeben, welches mit 200 ml Citrat-Sulfatpuffer (500 g Citronensäure + 400 g Ammoniumsulfat + 1575 ml Ammoniak [D 0,880] in 2,5 Litern), 150 ml Wasser und einer ausreichenden Menge (etwa 26,0 ml) Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung (5,584 g/1000 ml) beschickt wurde. Der Überschuß an Maßlösung wird tropfenweise potentiometrisch (Elektrodenpaar Platin-Kalomel) mit einer Standardkobaltlösung (1 ml = 0,001 g Co, bereitet durch Lösen des reinsten Metalls in Salpetersäure, Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser) zurücktitriert. — Die Abweichungen vom wahren Wert sind kleiner als $\pm 1\%$. H. Garschagen

[1] Jap. Analyst **5**, 84—87 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Toto Seiko Co., Ltd. (Japan).

[2] Chem. and Ind. **1956**, 305—307. Darwins Ltd., Tinsley, Sheffield (England).

[3] Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **17**, 191 (1935); vgl. diese Z. **114**, 229 (1938).